

АКАДЕМИЯ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

---

Н. А. Миронова, У. А. Улманис

**РАДИАЦИОННЫЕ  
ДЕФЕКТЫ  
И ИОНЫ МЕТАЛЛОВ  
ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА  
В ОКСИДАХ**

---



РИГА «ЗИНАТНЕ» 1988

Миронова Н. А., Улманис У. А. Радиационные дефекты и ионы металлов группы железа в оксидах. — Рига: Зинатне, 1988. — 204 с. ISBN 5-7966-0030-3

Исследовано влияние примесей ионов переходных металлов группы железа в оксидах щелочно-земельных металлов на их оптические свойства и на образование в них радиационных дефектов. Проведено сравнение основных физико-химических свойств оксидов щелочно-земельных металлов и оксидов переходных металлов группы железа. Получены оригинальные результаты по выращиванию монокристаллов оксида магния с разной концентрацией ионов кобальта, никеля или марганца методом химических транспортных реакций в малом зазоре. Установлены экспериментальные зависимости оптического поглощения, люминесценции, электронного парамагнитного резонанса ионов переходных металлов от их концентрации в оксиде магния. На основе этих зависимостей с использованием теории поля лигандов вычислены параметры кристаллического поля для ионов кобальта и никеля. Установлены особенности создания электронных и дырочных центров в оксидах щелочно-земельных металлов с разной концентрацией ионов переходных металлов: изменение электронного состояния ионов переходных металлов, их участие в создании и разрушении радиационных дефектов, проявление взаимодействия между ионами переходных металлов и радиационными дефектами.

Табл. 31, ил. 84, библиогр. 346 назв.

Ответственный редактор  
д-р физ.-мат. наук Ю.-Р. Х. Калнинь

Рецензенты:  
д-р физ.-мат. наук Я. Г. Клява,  
д-р физ.-мат. наук Б. В. Шульгин

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Академии наук Латвийской ССР от 16 октября 1986 года

М 1704060000—107 37—88  
М811(11)—88

ISBN 5-7966-0030-3

© Издательство «Зинатне», 1988.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Интерес к оксидам, содержащим в различной концентрации ионы переходных металлов группы железа, появился давно и связан с техническим применением этих соединений. Ярким примером такого применения являются лазерные кристаллы, например рубиновый лазер, эффективность работы которого зависит от концентрации ионов хрома [65]. В настоящее время известны также многие другие оксиды с малыми концентрациями ионов переходных металлов группы железа, которые являются лазерными материалами с перестраиваемой длиной волны вынужденного излучения, например оксид магния, легированный ионами никеля [65]. Разработка новых лазерных кристаллов, содержащих ионы переходных металлов группы железа, и исследование их физических свойств в полях ионизирующего излучения являются актуальными задачами физики твердого тела.

Другим примером широкого применения материалов, содержащих ионы переходных металлов, являются магнитоупорядоченные сложные оксиды, например ферриты с кристаллической структурой шпинели или граната. В ферритах заменой магнитных ионов диамагнитными можно в широких пределах регулировать магнитные характеристики и получать магнитные материалы с заданными свойствами. Эти две группы кристаллов, для которых характерны или малые, или большие концентрации магнитных ионов, описаны в многочисленных монографиях [53, 65, 81, 103, 104, 108, 125, 136, 137, 159].

В последние годы растет интерес к оксидам щелочно-земельных металлов, в особенности к оксиду магния, который представляет большой практический и теоретический интерес. В настоящее время имеется большое количество литературных данных о свойствах этих оксидов, содержащих разные концентрации примесей, в том числе ионов переходных металлов группы железа, и исходных структурных дефектов.

Однако большинство результатов получено на поликристаллических образцах и на образцах, содержащих неконтролируемые примеси. Поэтому в литературе фактически отсутствуют данные о зависимости оптических свойств оксидов щелочно-земельных металлов от концентрации примесных ионов переходных металлов.

О влиянии ионизирующего излучения на свойства оксидов щелочно-земельных металлов имеется ряд обзоров [226, 227, 232]. Противоречивость результатов, касающихся радиационных эффектов в этих соединениях, в большинстве случаев объясняется неопределенностью состава исследуемых образцов и недостаточным знанием роли ионов переходных металлов в создании радиационных дефектов. В настоящей работе представлены экспериментальные результаты, позволяющие установить роль примесей ионов переходных металлов группы железа как в изменении оптических свойств оксидов, так и в создании радиационных дефектов. С этой целью был использован метод химических транспортных реакций для выращивания монокристаллов твердых растворов оксида магния с различной концентрацией ионов переходных металлов, вплоть до антиферромагнитных оксидов никеля или кобальта.

Изучение зависимости оптического поглощения, люминесценции, электронного парамагнитного резонанса, магнитной восприимчивости и структурных свойств оксидов металлов от концентрации ионов переходных металлов, а также влияния на них ионизирующего излучения позволило обнаружить эффекты обменного взаимодействия между ионами переходных металлов, установить их роль в радиационно-стимулированных процессах (изменение валентности ионов переходных металлов, взаимодействие их с радиационными дефектами). Таким образом, было установлено, что дефектообразование и взаимодействие дефектов с примесями в соединениях, содержащих ионы переходных металлов группы железа, имеют ряд особенностей, которые необходимо учитывать и в радиационной физике сложных оксидов.

Предполагаем, что книга будет полезна для специалистов, работающих в области радиационной физики твердого тела, радиационного материаловедения, а также в области физики и химии оксидов.

Разделы, посвященные получению оксидов, исследованию их свойств, в том числе и влияния облучения на физические свойства оксидов (главы 1—3, 5, 6), написаны Н. А. Мирановой, а разделы, посвященные созданию радиационных дефектов (глава 4), — У. А. Улманисом, но авторы в равной степени несут ответственность за весь текст монографии.

Авторы выражают искреннюю благодарность В. Г. Ануфриеву, А. А. Архипову, Г. В. Бандуркиной, Г. А. Гринвалду, С. С. Диндуну, В. Н. Скворцовой, в совместной работе с которыми получены экспериментальные результаты, обсуждаемые в данной монографии, а также доктору физико-математических наук Я. Г. Кляве, профессору Ю. Р. Закису, профессору Б. В. Шульгину, доктору физико-математических наук Ю.-Р. Х. Калниню за ценные замечания.

Понимая, что в работе не удалось осветить многие проблемы физики оксидов (например, совсем не рассмотрены механические свойства оксидов) и что изложенное не лишено недостатков, заранее благодарим за замечания, которые просим присылать по адресу: 229021 ЛатвССР, Саласпилс, Институт физики АН ЛатвССР.

*Авторы*

# ОКСИДЫ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

## 1.1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДОВ И ИХ ЛЕГИРОВАНИЕ

Наиболее часто для получения монокристаллов оксидов металлов применяют метод Вернейля [33, 131] и другие методы кристаллизации из расплава [15, 70, 102, 129, 143]. Эти методы обладают тем существенным недостатком, что рост монокристаллов оксидов происходит при высоких температурах, т. е. при температурах плавления оксидов (табл. 1.1, 1.2). Так как при высоких температурах имеют место термическая диссоциация исходного вещества, испарение продуктов диссоциации, а также ряд других химических взаимодействий, ведущих к зна-

Таблица 1.1

Некоторые физические свойства оксидов щелочно-земельных металлов, имеющих гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl

| Параметр                                                                | MgO                          | CaO                         | SrO   | BaO   | Литературный источник |
|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------|-------|-----------------------|
| Параметр элементарной ячейки $a$ , нм                                   | 0,4211                       | 0,48105                     | 0,516 | 0,523 | [96, 160]             |
| Радиус катиона $r_k$ , нм                                               | 0,071                        | 0,114                       | 0,132 | 0,149 | [143]                 |
| Температура плавления $T$ , °C                                          | 2800                         | 2600                        | 2430  | 1960  | [80, 96, 160]         |
| Диэлектрическая проницаемость низкочастотная $\epsilon_0$               | 9,96<br>9,64<br>9,86<br>3,01 | 11,0—12,2<br>[326]<br>[240] | 14,6  | 37,4  | [96, 212, 341]        |
| высокочастотная $\epsilon_\infty$                                       | 3,01                         | —                           | —     | 3,6   | [96]                  |
| Энергия фононов $h\omega_{LO}$ , эВ                                     | 0,0895                       | 0,072                       | 0,06  | 0,053 | [212]                 |
| $h\omega_{TO}$ , эВ                                                     | 0,032                        | 0,038                       | 0,029 | 0,016 | [212]                 |
| Ширина запрещенной зоны $E_g$ , эВ                                      | 7,833                        | 7,085                       | 5,896 | 4,286 | [96]                  |
| Энергия связи экситона $E_{св}$ , эВ                                    | 0,145                        | 0,134                       | 0,200 | 0,252 | [96]                  |
| Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ , °C <sup>-1</sup> | 11,4—15,6                    | 13,6                        | —     | —     | [160]                 |

Таблица 1.2

Некоторые физические свойства оксидов переходных металлов, имеющих гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl

| Параметр                                                                | CoO    | NiO       | MnO   | FeO    | TiO    | Литературный источник |
|-------------------------------------------------------------------------|--------|-----------|-------|--------|--------|-----------------------|
| Параметр элементарной ячейки $a$ , нм                                   | 0,4259 | 0,4177    | 0,444 | 0,4376 | 0,4244 | [112]                 |
| Радиус катиона $r_k$ , нм                                               | 0,790  | 0,083     | 0,081 | 0,075  | 0,100  | [143]                 |
| Температура плавления $T$ , К                                           | 2080   | 2230      | 2060  | 1640   | 2010   | [96, 160]             |
| Температура антиферромагнитного упорядочения $T_N$ , К                  | 291    | 513       | 116   | 198    | —      | [160]                 |
| Ширина запрещенной зоны $E_g$ , эВ                                      | —      | 3,9       | 3,2   | —      | —      | [96]                  |
| Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ , °C <sup>-1</sup> | —      | 12,0—12,6 | 11,0  | 12,27  | —      | [160]                 |

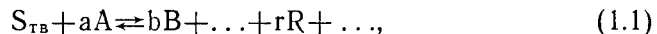
чительному нарушению стехиометрии состава расплава, в монокристаллах возникают области макро- и микронеоднородностей [15, 143]. Кроме того, в процессе роста при высоких температурах возможно изменение валентности ионов переходных металлов с образованием катионных вакансий. Поэтому в последнее время для получения монокристаллов оксидов металлов используют следующие методы кристаллизации с участием химических реакций [143]:

- метод химических транспортных реакций;
- метод разложения галогенидов металлов;
- метод синтеза в паровой фазе.

Однако метод разложения галогенидов металлов оказался пригодным лишь для роста монокристаллов некоторых простых оксидов [215]. Для роста монокристаллов сложных оксидов, а также для легирования оксидов щелочно-земельных металлов (ЩЗМ) ионами переходных металлов этот метод неприменим из-за изменения парциального давления галогенидов металлов в процессе роста, что приводит к неоднородности состава выращиваемых монокристаллов вдоль направления роста [87]. Перспективным методом выращивания монокристаллов сложных оксидов и оксидов переходных металлов является метод химических транспортных реакций, так как при этом методе температура кристаллизации намного ниже температуры плавления. Данный метод широко применяется также для выращивания монокристаллов полупроводников [50].

### 1.1.1. Сущность и варианты химических транспортных реакций

Сущность метода химических транспортных реакций (ХТР) состоит в том, что конденсированная фаза вещества  $S_{тв}$  (источник), взаимодействуя с реагентом — транспортным газом, образует только газообразные соединения, которые в другом месте системы, отличающемся термодинамическими параметрами, разлагаются с выделением вещества  $S_{тв}$  в виде монокристалла по реакции [162]



где  $A, B, \dots, R$  — различные газообразные вещества;  $a, b, \dots, r$  — коэффициенты реакции, которые могут быть положительными, отрицательными или равными нулю; последний случай включает влияние инертного газа.

Процесс образования монокристаллов при ХТР состоит из трех стадий [162]:

1) химическое взаимодействие поликристалла с транспортным газом и образование газообразных продуктов реакции в зоне источника;

2) перенос газообразных компонентов реакции потоком, конвекцией или диффузией от зоны источника к зоне кристаллизации, где происходит обратная реакция;

3) выделение вещества в виде монокристалла.

В качестве транспортного газа обычно используются галогеноводороды  $HX$  и галогены  $X_2$  (где  $X=Cl, Br, J$ ), а также  $O_2$  и  $H_2O$  [87].

В связи с тем что при химическом транспорте оксидов переходных металлов и при легировании оксидов ЩЗМ ионами переходных металлов в присутствии кислорода может меняться валентность переходного металла, нецелесообразно применение в качестве транспортного газа  $O_2$ ,  $H_2O$  и галогенов. В этих случаях в качестве транспортного газа чаще всего используют  $HCl$ .

В зависимости от типа аппаратуры и режима проведения процесса выращивания монокристалла в методе ХТР можно выделить три варианта.

1. ХТР в проточном реакторе (открытая система). Транспорт осуществляется с помощью газового потока. Транспортный газ продувается через объем, где происходит его реакция с транспортируемым веществом. Недостатками этого варианта являются значительные потери транспортируемого вещества, которое уносится транспортным газом из зоны источника, большой расход транспортного газа, небольшая скорость роста монокристаллов, сложность аппаратуры [162]. ХТР в проточ-

ном реакторе целесообразно проводить в тех случаях, когда реакция протекает с большой скоростью и приводит к достаточно полному выделению транспортируемого вещества.

2. ХТР в запаянной ампуле (замкнутая система). Транспорт осуществляется при непрерывном использовании транспортного газа, введенного один раз в объем, где происходит реакция. Транспорт происходит в процессе диффузии или конвекции. Недостатками этого варианта являются небольшая скорость роста и загрязнение выращиваемого монокристалла продуктами реакции транспортного газа со стенками ампулы, в которой происходит ХТР.

3. ХТР в малом зазоре (квазизамкнутая система). Транспорт осуществляется от источника на подложку между двумя плоскопараллельными пластинами, расположенными на малом расстоянии друг от друга (до 1—2 мм). Эти пластины могут служить электродами. Вследствие относительной замкнутости системы затруднена очистка поверхности подложки от загрязнения. Скорость роста монокристаллов зависит от расстояния между источником и подложкой, поэтому малейший их перекося приводит к заметной неоднородности толщины выращиваемого монокристалла [18, 32, 87, 162].

Термодинамическая обратимость и наличие динамической связи между реакциями растворения и осаждения наиболее ярко проявляются при ХТР в малом зазоре. Этот вариант ХТР можно рассматривать как совершенно самостоятельный класс физико-химических процессов, где прямая и обратная реакции протекают в очень мало различающихся температурных условиях ( $\Delta T \approx 5-10\%$ ), при одинаковом общем давлении газов, а в большинстве случаев и при весьма близких значениях парциальных давлений компонентов газовой фазы и разделены пространственно лишь малым зазором.

Указанные особенности этого варианта ХТР обуславливают необходимость разработки методики расчета процесса выращивания монокристалла и в то же время позволяют исследовать довольно тонкие механизмы гетерогенных химических реакций травления и кристаллизации на подложке.

ХТР в малом зазоре имеют ряд преимуществ перед другими вариантами ХТР:

— реакция происходит только в зазоре, а остальной объем реактора, включая и его стенки (температура стенок реактора меньше 50—100 °C), остается холодным, поэтому чистота получаемого соединения зависит только от чистоты источника и транспортного газа;

— скорость роста монокристаллов в несколько раз выше, чем при ХТР в ампуле, вследствие малой длины диффузионного участка и большого градиента температур, поэтому

возможно получение монокристаллов тех веществ, которые в ампуле практически не транспортируются, например  $\text{CaO}$  [32, 97];

— площадь выращиваемых монокристаллов ограничивается только размерами нагревателей и подложки, поэтому можно получать кристаллы большой площади; изменяя зазор между источником и подложкой, можно регулировать толщину выращиваемого монокристалла;

— вариант ХТР в малом зазоре прост в аппаратном исполнении.

Для выращивания монокристаллов в проточном реакторе и в малом зазоре необходима подложка, которую не всегда можно отделить от выращенного монокристалла. Кроме того, подложка накладывает ограничения на разнообразие выращиваемых веществ, так как требуется соответствие некоторых физических свойств подложки с физическими свойствами наращиваемого на нее монокристалла (идентичность кристаллической структуры, близость параметров элементарной ячейки и коэффициентов линейного расширения).

В качестве подложки для выращивания монокристаллов оксидов металлов может применяться любой кристалл, грань которого имеет размерно-структурное соответствие с оксидом металла. Необходимо также, чтобы подложка выдерживала температурные и атмосферные условия процесса выращивания. При выращивании оксидов переходных металлов группы железа наиболее подходящими подложками являются монокристаллы  $\text{MgO}$  [31, 87, 115]. Как  $\text{MgO}$ , так и оксиды переходных металлов ( $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}$ ) имеют одинаковую кристаллическую структуру и близкие по значению параметры элементарной ячейки (см. табл. 1.1, 1.2). Кроме того,  $\text{MgO}$  имеет высокую температуру плавления, является относительно химически стойким к используемому транспортному газу  $\text{HCl}$ . Коэффициенты линейного расширения оксида магния и оксидов переходных металлов близки по значению (см. табл. 1.1, 1.2).

Как уже было сказано, монокристаллическую подложку в некоторых случаях трудно отделить от выращенного монокристалла. Но при исследовании электрических и оптических свойств полученных монокристаллов отделять подложку  $\text{MgO}$  нет необходимости, потому что монокристаллы  $\text{MgO}$  без примесей прозрачны в широком оптическом диапазоне: в ультрафиолетовой области появляется поглощение, вызванное экситонами на краю собственного поглощения при энергии 7,7 эВ [239], а в инфракрасной области при энергии меньше 0,2 эВ появляется поглощение, обусловленное колебаниями решетки.

Учитывая вышеизложенное, можно сделать вывод о том, что для получения монокристаллических оксидов переходных металлов, а также для легирования оксидов ЩЗМ ионами пере-

ходных металлов наиболее перспективным методом является метод ХТР. Метод ХТР в малом зазоре впервые был применен для получения монокристаллических пленок оксидов переходных металлов группы железа и ферритов Я. М. Ксендзовым [87]. В настоящее время метод ХТР в малом зазоре широко используется для получения ферритов, металлов и оксидов металлов во многих лабораториях Ленинграда, Москвы, Красноярска, Куйбышева, Риги [18, 21, 31, 32, 97, 98, 132].

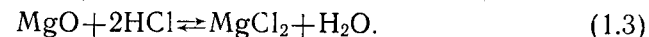
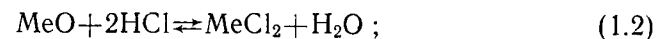
### 1.1.2. Термодинамический расчет химических транспортных реакций

В термодинамических расчетах химических транспортных реакций в малом зазоре обычно принимается, что зона между источником и подложкой (зазор) является квазизамкнутым объемом, массоперенос в котором лимитируется диффузией [31, 32, 97]. Был проведен термодинамический расчет ХТР в атмосфере  $\text{HCl}$  оксидов переходных металлов  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MnO}$  и  $\text{FeO}$  [31].

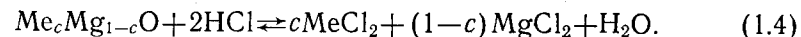
В тех случаях, когда в ХТР одновременно участвуют несколько оксидов, термодинамические расчеты усложняются. Поэтому оптимальные условия получения монокристаллов сложных оксидов чаще всего определяют экспериментально: для ферритов  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [21],  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [132],  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [21]; для твердых растворов оксидов  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  [18],  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  [115],  $\text{MgO}-\text{CaO}$  [97],  $\text{MgO}-\text{SrO}$  [97].

Был проведен термодинамический расчет для химического транспорта сложных оксидов [115]. Были рассмотрены два случая:

1. Твердый раствор  $\text{Me}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ , являясь непрочным химическим соединением, переносится в виде отдельных оксидов. В этом случае химический транспорт в атмосфере  $\text{HCl}$  осуществляется по следующим реакциям:



2. Твердый раствор  $\text{Me}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  переносится по следующей реакции:



На основе анализа термодинамического расчета и экспериментальных результатов получения твердых растворов [115] был выяснен механизм ХТР сложных оксидов. Установлено, что химический транспорт сложных оксидов осуществляется

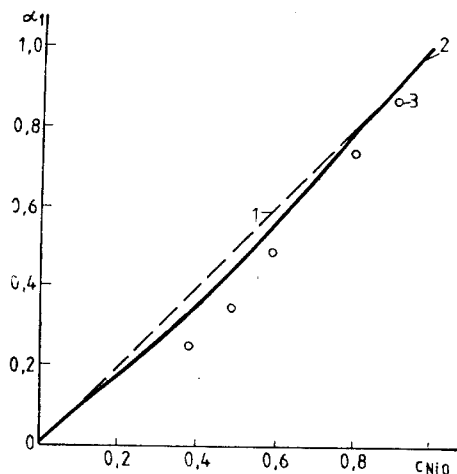


Рис. 1.1. Зависимость химической активности NiO от его концентрации в твердом растворе  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  при 1200 К: 1 — идеальный твердый раствор; 2 — расчет по формуле (1.5); 3 — эксперимент [12]

по реакции (1.3) с учетом их химической активности. Поэтому при проведении ХТР сложных оксидов необходимо знать химические активности каждого из этих оксидов при температуре ХТР.

Зависимость химической активности компонентов твердого раствора  $\text{NiO—MgO}$  была исследована экспериментально при температурах 1370, 1570 [218], 1170, 1270 К [12]. Результаты этих исследований противоречивы (рис. 1.1). Так, по одним данным [218],  $\text{NiO—MgO}$  является идеальным твердым раствором, т. е. химическая активность  $\alpha_1$  NiO равна мольной доле NiO в твердом растворе, а по другим данным [12], наблюдается отрицательное отклонение от идеального раствора, т. е. химическая активность  $\alpha_1$  NiO меньше мольной доли NiO в твердом растворе. Химическую активность компонентов сложных оксидов можно определить по энергии их взаимодействия  $\Delta U$  [105, 130]:

$$\alpha_1 = c \exp \left[ \frac{\Delta U}{RT} (1-c)^2 \right]; \quad (1.5)$$

$$\alpha_2 = (1-c) \exp \left[ \frac{\Delta U}{RT} c^2 \right]. \quad (1.6)$$

Здесь  $c$  — мольная доля компонентов;  $T$  — температура, при которой определяется химическая активность.

Химическая активность компонентов  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  практически равна их концентрации. Температурная зависимость химической активности NiO и CoO в  $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}$  и  $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}$  в интер-

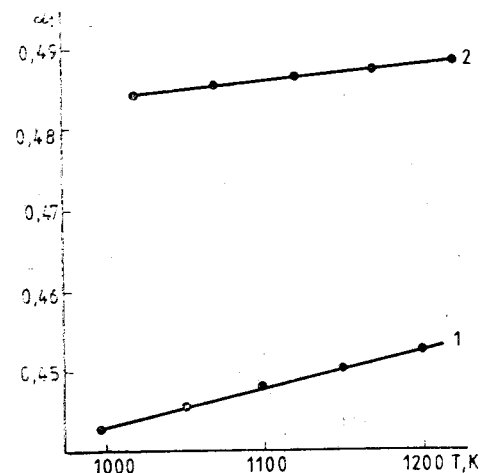


Рис. 1.2. Температурная зависимость химической активности NiO и CoO в твердых растворах  $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}$  (1) и  $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}$  (2)

вале температур, при которых осуществляется ХТР этих оксидов, приведена на рис. 1.2.

Для ХТР (1.2) и (1.3) при помощи закона действующих масс константа равновесия реакции выражается через парциальные давления газообразных компонентов реакции:

$$K_p = \frac{p_B^b p_R^r}{p_A^a}, \quad (1.7)$$

а также с учетом химической активности компонента реакции MgO:

$$K_p^{\text{MgO}} = \frac{p_{\text{MgCl}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{HCl}}^2 \alpha_2}. \quad (1.8)$$

Если в начале реакции в газовой фазе содержался только HCl, то уравнение сохранения HCl, участвующего в реакциях (1.2) и (1.3), выражается следующим образом:

$$p_{\text{HCl}} = p_0 - 2p_{\text{MeCl}_2} - 2p_{\text{MgCl}_2}, \quad (1.9)$$

где  $p_0$  — исходное давление HCl.

В реакциях (1.1) и (1.2) образуется пар, и исходя из условия стехиометрии парциальное давление пара

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{MeCl}_2} + p_{\text{MgCl}_2}. \quad (1.10)$$

Для краткости обозначим  $p_1 = p_{\text{MeCl}_2}$ ,  $p_2 = p_{\text{MgCl}_2}$ ,  $K_1 = K_p^{\text{MeO}}$ ,  $K_2 = K_p^{\text{MgO}}$  и, используя формулы (1.7)—(1.10), получим

$$K_1 = \frac{p_1(p_1 + p_2)}{(p_0 - 2p_1 - 2p_2)^2 \alpha_1}; \quad (1.11)$$

$$K_2 = \frac{p_2(p_1 + p_2)}{(p_0 - 2p_1 - 2p_2)^2 \alpha_2}. \quad (1.12)$$

Решая совместно уравнения (1.11) и (1.12), можно получить выражения для определения давления хлоридов металлов:

$$p_1 = \frac{p_0 K_1 \alpha_1 (2\sqrt{K_1 \alpha_1 + K_2 \alpha_2} - 1)}{\sqrt{K_1 \alpha_1 + K_2 \alpha_2} [4(K_1 \alpha_1 + K_2 \alpha_2) - 1]}; \quad (1.13)$$

$$p_2 = \frac{p_0 K_2 \alpha_2 (2\sqrt{K_1 \alpha_1 + K_2 \alpha_2} - 1)}{\sqrt{K_1 \alpha_1 + K_2 \alpha_2} [4(K_1 \alpha_1 + K_2 \alpha_2) - 1]}. \quad (1.14)$$

Для расчета давления хлоридов металлов в зоне реакции необходимо знать константы равновесия химических реакций (1.2) и (1.3), которые можно определить непосредственно по экспериментальным данным о составе газов в зоне реакции при равновесии [105], а также расчетным путем.

Существует несколько основных способов расчета константы равновесия химической реакции при разных температурах [67]:

- с помощью уравнений, выражающих температурную зависимость теплоемкости компонентов реакции;

- с помощью функций Гиббса компонентов реакции  $(G_T^0 - H_{T_1})/T$ ;

- с помощью константы равновесия химической реакции при заданной температуре;

- с помощью высокотемпературных составляющих энтальпии и энтропии компонентов реакции.

Константы равновесия ХТР для MgO, NiO и CoO были рассчитаны [115] с помощью функций Гиббса  $(G_T^0 - H_{T_1})/T$  [178]:

$$-R \ln K = \frac{\Delta H_T^0}{T} + \sum \left[ n_i \left( \frac{G_T^0 - H_{T_1}}{T} \right)_i \right], \quad (1.15)$$

где  $T_1$  — базисная температура (в расчетах [115]  $T_1 = 298$  K);  $T$  — температура, при которой рассчитывается константа равновесия;  $\Delta H_{T_1}^0$  — энтальпия реакции при базисной температуре;  $n_i$  — число компонентов реакции. Функции Гиббса компонентов ХТР MgO, NiO и CoO были вычислены с использованием термодинамических данных из работ [79, 152, 157].

Зависимости логарифма константы равновесия ХТР для MgO, NiO и CoO от обратной температуры можно проэкстраполировать (рис. 1.3) и записать в виде следующих уравнений:

Рис. 1.3. Температурная зависимость константы равновесия химической транспортной реакции CoO (1), NiO (2) и MgO (3)

$$\lg K_{\text{MgO}} = -\frac{6590}{T} + 2,0; \quad (1.16)$$

$$\lg K_{\text{NiO}} = -\frac{6150}{T} + 3,5; \quad (1.17)$$

$$\lg K_{\text{CoO}} = -\frac{5200}{T} + 3,0, \quad (1.18)$$

которые используются при расчетах давления хлоридов металлов в реакторе.

### 1.1.3. Расчет относительного переноса оксидов щелочно-земельных и переходных металлов

Для оценки относительного переноса оксидов, входящих в твердый раствор  $\text{Me}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ , необходимо рассчитать выход химических транспортных реакций (1.2) и (1.3). Для расчета выхода ХТР можно воспользоваться методикой [162], где приняты следующие допущения:

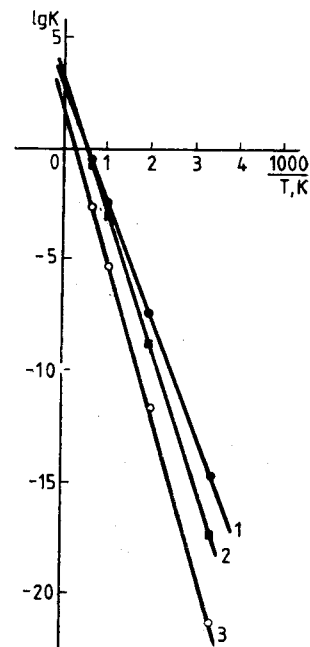
- перенос осуществляется химической реакцией (1.1) с константой равновесия  $K$  и изменением энтальпии  $\Delta H$ ;

- система, в которой осуществляется перенос, одномерная; источник из твердого вещества располагается в точке  $x=0$ , осаждение этого вещества происходит при  $x=L$ ;

- диффузия — единственное средство переноса вещества через сечение диффузионного участка  $S$ ; влияние турбулентного потока и термодиффузии не учитывается;

- средний путь свободного пробега молекулы много меньше размеров системы, следовательно, в системе не возникает градиента общего давления (сублимация вещества не принимается в расчет); иначе говоря, сопротивление потоку вследствие градиента общего давления так мало по сравнению с градиентами парциальных давлений, что им можно пренебречь;

- скорость поверхностных реакций бесконечно велика, поэтому вблизи источника и подложки устанавливается термодинамическое равновесие;



— изменение константы равновесия  $\Delta K$  при переходе от источника к подложке много меньше  $K$ , что эквивалентно соотношению

$$\Delta T = T_2 - T_1 < (RT_1 T_2 / \Delta H); \quad (1.19)$$

— градиент температуры  $\Delta T$  при переходе от источника к подложке много меньше  $T$ , что эквивалентно соотношению

$$\Delta H \gg RT \sim 1/2 R(T_1 - T_2); \quad (1.20)$$

— все газы ведут себя как идеальные.

При указанных допущениях поток вещества [162]

$$F = \frac{D}{RTL} \Delta p, \quad (1.21)$$

где  $\Delta p$  — разность парциальных давлений хлорида металла при температурах хлорирования (температура на источнике)  $T_1$  и кристаллизации (температура на подложке)  $T_2$ ;  $D$  — бинарный коэффициент диффузии при условиях роста монокристалла;  $L$  — зазор, т. е. расстояние между источником и подложкой;  $\bar{T}$  — средняя температура диффузионного участка:

$$\bar{T} = \frac{T_1 + T_2}{2}. \quad (1.22)$$

При одновременном независимом транспорте двух оксидов относительный перенос можно определять как отношение потоков  $\text{MeO}$  и  $\text{MgO}$ :

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{D_1 \Delta p_1}{D_2 \Delta p_2}. \quad (1.23)$$

Таким образом, для расчета относительного переноса необходимо знать коэффициенты диффузии и равновесные парциальные давления хлоридов магния и переходного металла. Бинарные коэффициенты диффузии  $D_{ij}$  при  $\Sigma p_0 = 1$  атм и  $T_0 = 273$  К известны для большого числа пар газов [162]. Кроме того, существует возможность рассчитать бинарные коэффициенты диффузии по известным из газовой кинетики эффективным диаметрам молекул [50]:

$$D_{ij} = \frac{3}{8N\sigma_{ij}^2} \left[ \frac{kT(m_i + m_j)}{2\pi m_i m_j} \right]^{1/2}, \quad (1.24)$$

где  $N = \frac{\Sigma p_0 N_0}{RT}$  — общая концентрация молекул газа ( $N_0$  — число Авогадро);  $\sigma_{ij} = 1/2(\sigma_i + \sigma_j)$ ;  $\sigma_i = 2r_i + \delta_i$ ;  $r_i$  — радиус молекулы, рассчитанный на основе ковалентных радиусов по Полингу;  $m_i, m_j$  — масса  $i$ -го и  $j$ -го компонентов соответственно.

Для расчета бинарных коэффициентов диффузии в условиях эксперимента (при общем давлении  $\Sigma p$  и средней температуре  $\bar{T}$ ) можно воспользоваться полуэмпирической зависимостью [162]

$$D_{ij} = D_0 \frac{\Sigma p_0}{\Sigma p} \left( \frac{\bar{T}}{T} \right)^{1.8}. \quad (1.25)$$

Используя температурные зависимости констант равновесия ХТР для  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$  и  $\text{MgO}$ , можно рассчитать давления хлоридов металлов при температурах, при которых экспериментально выращены монокристаллы твердых растворов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  и  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ . Были рассчитаны давления хлоридов никеля и магния при температурах хлорирования ( $T_1 = 1150$  К) и кристаллизации ( $T_2 = 1100$  К) для молярных соотношений  $\text{NiO—MgO}$  1:1, 1:9, 9:1, а также давления хлоридов кобальта и магния при температурах хлорирования 1000, 1050, 1100, 1150 и 1200 К для молярных соотношений 1:1. Расчеты проводились по формулам (1.13) и (1.14) с использованием констант равновесия ХТР для  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{CoO}$  из уравнений (1.16)–(1.18) и активностей  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  для соответствующих соотношений оксидов, вычисленных по формулам (1.5) и (1.6).

Используя формулу (1.21) и учитывая, что для газообразных систем, содержащих трехатомные газы, коэффициент диффузии  $D_0 = 0,1$  см<sup>2</sup>/с [162], можно рассчитать относительный перенос  $\text{NiO—MgO}$  и  $\text{CoO—MgO}$  при одновременном транспорте [115]:

$$\frac{F_{\text{MeO}}}{F_{\text{MgO}}} = \frac{p_1(T_2) - p_1(T_1)}{p_2(T_2) - p_2(T_1)}. \quad (1.26)$$

Из результатов расчетов по (1.26) следует, что если двухкомпонентные системы  $\text{MeO—MgO}$  транспортируются как отдельные оксиды, то концентрация переходного металла в монокристалле будет примерно в 100 раз больше концентрации в исходном поликристалле [115]. Если система  $\text{MeO—MgO}$  транспортируется как твердый раствор по уравнению (1.4), то давления хлоридов металлов, образующихся при ХТР, пропорциональны концентрациям оксидов в данном твердом растворе [115].

#### 1.1.4. Методика выращивания монокристаллов оксидов методом химических транспортных реакций в малом зазоре

Принципиальная схема установки для метода ХТР в малом зазоре, на которой выращивались монокристаллы оксидов металлов, приведена на рис. 1.4. Основная часть установки —

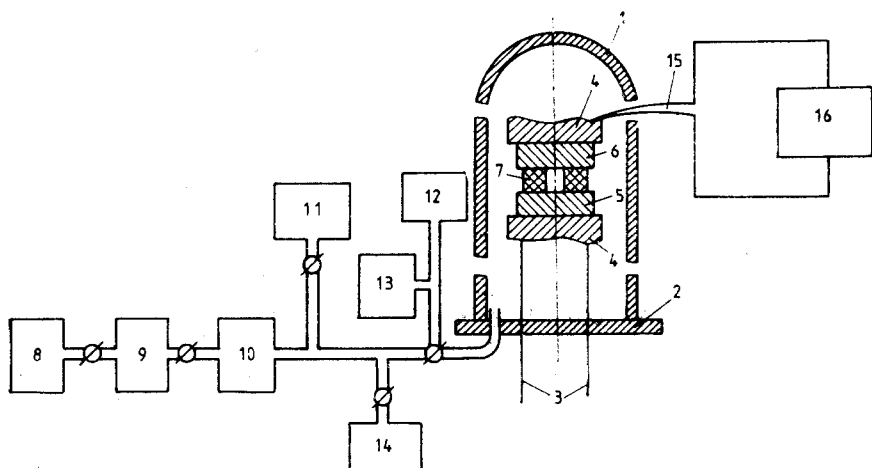


Рис. 1.4. Схема установки для химических транспортных реакций:

1 — реактор; 2 — фланец; 3 — молибденовые стержни; 4 — платиновые нагреватели; 5 — источник; 6 — подложка; 7 — платиновые прокладки; 8 — аппарат Киппа; 9 — осушитель для транспортного газа; 10 — ртутный манометр; 11 — водоструйный насос; 12 — вакуумный насос; 13 — вакуумметр; 14 — адсорбционный насос; 15 — термопары; 16 — потенциометр

кварцевый колпак (1) — является реактором транспортной реакции. Реактор диаметром 12—15 см и высотой 40 см расположен на металлическом фланце (2). Используются резиновые уплотнения. Через фланец проходят две пары молибденовых стержней (3), на которые установлены платиновые нагреватели (4). Одна пара молибденовых стержней может перемещаться в вертикальном направлении, что обеспечивает возможность регулирования расстояния между платиновыми нагревателями. На платиновый нагреватель ставится поликристаллический керамический источник (5) соответствующего оксида металла, а затем через платиновые прокладки (7), обеспечивающие зазор между источником и подложкой, ставится подложка (6). Нагревателями могут служить и другие материалы, которые устойчивы при температуре 800—1500 К в атмосфере HCl. Есть сведения о использовании графитовых нагревателей [87], но графит создает восстановительную среду, что нежелательно при выращивании оксидов переходных металлов, а также при легировании оксидов ЦЗМ 3d-ионами, которые легко меняют валентность. Через фланец впускается сухой хлористый водород, который получается в аппарате Киппа (8) при взаимодействии хлористого аммония с концентрированной серной кислотой. Хлористый водород дополнительно осушивается при пропускании через концентрированную серную кислоту (9). Давление

хлористого водорода в установке контролируется ртутным манометром (10). Нагрев источника и подложки осуществляется переменным током 80—100 А. Температура нагревателей определяется при помощи платин-платинородиевых термопар (15).

В качестве источника используется поликристаллический твердый раствор  $\text{Me}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ , изготовленный по керамической технологии. Твердые растворы оксидов никеля и кобальта в MgO обычно получают методом термического разложения карбонатов и нитратов соответствующих металлов.

Для приготовления твердых растворов  $\text{Me}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  исходными веществами служат  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки «чистый для анализа». Эти вещества смешиваются в определенных мольных соотношениях, прокаливаются при температуре 700—900 К для удаления оксидов азота, а затем прессуются и вновь отжигаются до образования однофазного поликристаллического твердого раствора  $\text{Me}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  в течение 60—100 ч. Подложками служат свежеотлитые или вырезанные и отполированные монокристаллы MgO.

Методом ХТР были получены монокристаллические твердые растворы  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  и  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ , где концентрация  $c$  изменялась от 0 до 1 [18, 115]. Определялся химический состав твердых растворов. Для этого использовалась нейтронно-активационная методика одновременного анализа основных компонентов Ni, Co и Mg [134]. Для выяснения зависимости химического состава монокристалла  $\text{Me}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  от состава источника определялось процентное содержание отдельных компонентов в поликристаллическом твердом растворе, который использовался в качестве источника. Состав монокристалла  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  незначительно отличался от состава источника, что, вероятно, связано с химической активностью оксидов в данном твердом растворе.

На рис. 1.5 изображены экспериментально полученная зависимость концентрации NiO в монокристалле от концентрации NiO в источнике и эта же зависимость, вычисленная с использованием активностей компонентов твердого раствора:

$$c_1' = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2}; \quad c_2' = \frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}, \quad (1.27)$$

где  $c_1'$  — концентрация CoO или NiO в монокристаллическом твердом растворе;  $c_2'$  — концентрация MgO в том же растворе;  $\alpha_1$  — активность CoO или NiO;  $\alpha_2$  — активность MgO [18, 19, 115].

Энергия взаимодействия оксидов в  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  небольшая [130], и химические активности оксидов почти равны их концентрациям в твердом растворе. Вероятно, поэтому химический состав монокристалла  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  практически не отличается

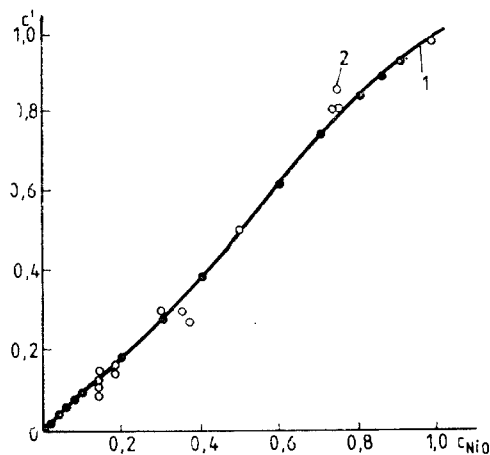


Рис. 1.5. Зависимость концентрации  $\text{NiO}$  в монокристалле  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  ( $c'$ ) от его концентрации в поликристаллическом источнике ( $c$ ):  
1 — расчет по формуле (1.27); 2 — эксперимент

от состава источника (рис. 1.6) [18, 19]. Таким образом, при выращивании монокристаллов твердого раствора  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  методом ХТР необходимо учитывать химические активности оксидов, а при выращивании монокристаллов твердого раствора  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  активностями компонентов можно пренебречь.

Экспериментально было найдено, что методом ХТР в малом зазоре монокристаллы хорошего качества можно получить при следующих условиях: температура подложки  $T_2 = 1150\text{--}1200\text{ K}$ , разность температур между подложкой и источником  $\Delta T = 50\text{--}100\text{ K}$ , давление  $\text{HCl}$   $p_{\text{HCl}} = 40\text{--}60\text{ мм рт. ст.}$  [19, 31, 115].

Методом ХТР в малом зазоре были выращены монокристаллы  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ , а также твердые растворы на их основе  $\text{Mg}_c\text{Ca}_{1-c}\text{O}$ ,  $\text{Sr}_c\text{Ca}_{1-c}\text{O}$  [32, 97]. Сложные оксиды  $\text{MgO—CaO}$  и  $\text{SrO—CaO}$  не образуют непрерывный ряд твердых растворов, а имеют ограниченную растворимость (3% для  $\text{MgO—CaO}$  и 30% для  $\text{SrO—CaO}$ ). Ограничение взаимной растворимости происходит из-за большой относительной разности параметров элементарной ячейки (13% для  $\text{MgO—CaO}$  и 8% для  $\text{SrO—CaO}$ ) (см. табл. 1.1), а также из-за существенного различия упругостей паров галогенидов соответствующих металлов [97].

Экспериментальные зависимости скорости роста монокристаллов  $\text{MgO}$  от исходного давления транспортного газа показывают (рис. 1.7), что скорость роста монокристаллов при методе ХТР в малом зазоре лимитируется кинетическими факторами как при транспорте  $\text{HCl}$ , так и при транспорте  $\text{Cl}_2$ . При ХТР в малом зазоре с  $\text{HCl}$  наблюдается почти линейная зависимость скорости роста монокристалла  $\text{MgO}$  от исходного дав-

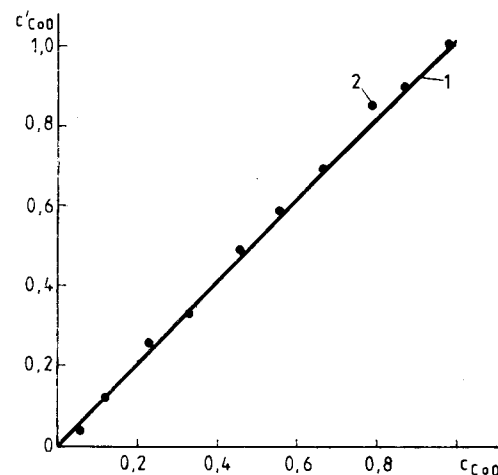


Рис. 1.6. Зависимость концентрации  $\text{CoO}$  в монокристалле  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  ( $c'$ ) от его концентрации в поликристаллическом источнике ( $c$ ):  
1 — расчет по формуле (1.27); 2 — эксперимент

ления транспортного газа (см. рис. 1.7) [97]. Во всем рассматриваемом интервале давлений конвекция на скорость переноса не влияет, поскольку скорости роста монокристалла одинаковы при расположении подложки как над источником, так и под ним. На наличие лимитирующей стадии кинетического характера указывает и увеличение скорости роста монокристалла при переходе от монокристаллического источника к поликристаллическому [97]. Выращивание монокристаллов  $\text{CaO}$  методом ХТР в малом зазоре необходимо проводить при температурах более высоких (1600—1700 K), чем температуры выращивания монокристаллов  $\text{MgO}$  [32].

При выращивании монокристаллов  $\text{MnO}$  и  $\text{CoO}$  методом ХТР в малом зазоре большое влияние на их дефектность оказывает степень отклонения от стехиометрии исходного поликристаллического источника. При использовании поликристаллического источника  $\text{MeO}_{1+x}$  при  $x > 3 \cdot 10^{-2}$  выращенные монокристаллы  $\text{MnO}$  и  $\text{CoO}$  имеют включения  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  соответственно.

Для получения больших монокристаллов оксидов металлов используют различные варианты методов кристаллизации из расплава. А. А. Мааросом разработан вариант методики выращивания монокристаллов  $\text{MgO}$  повышенной чистоты по принципу Штобера [34, 143], комбинированный с другими методами роста монокристаллов [101]. Для получения высоких температур была использована двухэлектродная дуговая печь (сила тока 250—300 А) с графитовыми электродами. Рост монокристаллов  $\text{MgO}$  происходил в водоохлаждаемом реакторе из нер-

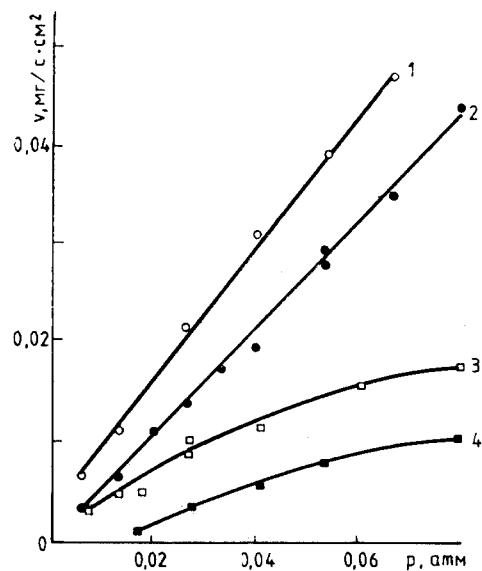


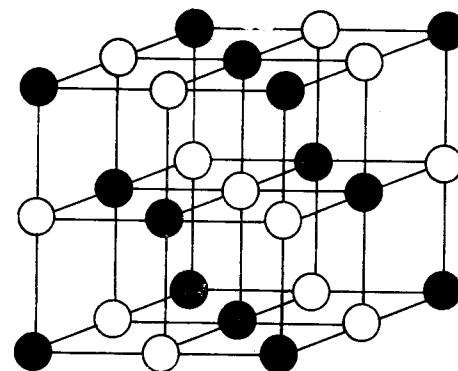
Рис. 1.7. Зависимость скорости роста монокристалла MgO от исходного давления транспортного газа при зазоре  $\Delta h = 0,5$  мм и разности температур в нем  $\Delta T = 20$  К [97]:  
1 — HCl ( $T = 1500$  К); 2 — HCl ( $T = 1400$  К); 3 — Cl<sub>2</sub> ( $T = 1500$  К); 4 — Cl<sub>2</sub> ( $T = 1400$  К).

жавеющей стали. Исходным сырьем служил оксид магния марок «химически чистый — для люминофоров» и «особо чистый». По этой методике [101] были получены неактивированные и активированные алюминием монокристаллы MgO. Уменьшения количества катионных примесей в монокристаллах удалось достичь использованием в качестве исходного материала однократно и двукратно перекристаллизованного из расплава материала или сублимированных кристаллов MgO. При выращивании монокристаллов MgO с пониженным содержанием катионных примесей основная трудность состоит в получении при этом малых концентраций ионов гидроксидов (ОН<sup>-</sup>). Сырье, используемое для выращивания монокристаллов, прокаливали, но большого эффекта от этого не было получено. В монокристаллах с пониженным содержанием катионных примесей имелись помутневшие участки, а при легировании MgO ионами алюминия были получены прозрачные монокристаллы MgO [101].

## 1.2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОКСИДОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, А ТАКЖЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Оксиды щелочно-земельных металлов (MgO, CaO, SrO, BaO) и оксиды переходных металлов группы железа (CoO, NiO, MnO, VO, TiO) имеют гранецентрированную кубическую кристалли-

Рис. 1.8. Кристаллическая структура типа NaCl оксидов щелочно-земельных металлов (MgO, CaO, SrO, BaO) и переходных металлов группы железа (NiO, CoO, MnO, FeO):  
● — ионы металла; ○ — ионы кислорода



ческую структуру типа NaCl (рис. 1.8) [40, 96, 109], пространственная группа которой  $O_h^5(Fm3m)$  (табл. 1.3). В этой кристаллической структуре ионы кислорода имеют плотную кубическую упаковку, а катионы, размеры которых (см. табл. 1.1, 1.2) меньше размеров иона кислорода (радиус иона кислорода  $r_O = 0,135$  нм), занимают октаэдрические пустоты. Следовательно, катионы в вышеупомянутых оксидах имеют шестикратную координацию. BeO обладает структурой вюрцита (или цинковой обманки), в которой ионы металла имеют четырехкратную координацию. Параметры гексагональной элементарной ячейки BeO следующие:  $a = 0,26979$  нм,  $c = 0,4380$  нм [96].

Параметр элементарной ячейки оксидов переходных металлов зависит от степени его стехиометрии (подробнее о нестехиометрии оксидов переходных металлов см. в монографиях [96, 109]). Оксиды переходных металлов при определенных температурах ( $T_N$  — температура фазового перехода, или температура Нееля) переходят в антиферромагнитное состояние. Ниже  $T_N$  кубическая элементарная ячейка оксида переходного металла испытывает искажение: NiO и MnO — ромбоэдрическое, а CoO — тетрагональное. Степень этих искажений увеличивается при понижении температуры.

Бинарные смеси MeO—MgO (где Me — никель, кобальт или марганец) образуют непрерывный ряд твердых растворов замещения. Радиусы ионов Mg, Co, Ni, Mn различаются (см. табл. 1.1, 1.2), поэтому при образовании твердых растворов замещения наблюдаются два эффекта [143]: статистическая однородная деформация кристаллической структуры MgO и локальная деформация, создаваемая каждым замещающим ионом переходного металла. Однородная деформация кристаллической структуры приводит к зависимости параметра элементарной ячейки твердого раствора от его состава. Локальная деформа-

Рентгеноструктурные данные для оксидов металлов, имеющих

| Плоскость | MgO           |          | CaO           |          | SrO           |          |
|-----------|---------------|----------|---------------|----------|---------------|----------|
|           | <i>d</i> , нм | <i>I</i> | <i>d</i> , нм | <i>I</i> | <i>d</i> , нм | <i>I</i> |
| 111       | 0,2431        | 6        | 0,2777        | 34       | 0,29791       | 90       |
| 200       | 0,2105        | 100      | 0,2405        | 100      | 0,25800       | 100      |
| 220       | 0,1489        | 75       | 0,1701        | 45       | 0,18243       | 80       |
| 311       | 0,1269        | 6        | 0,145         | 10       | 0,1557        | 50       |
| 222       | 0,1216        | 15       | 0,1388        | 5        | 0,14895       | 25       |
| 400       | 0,1053        | 4        | 0,1203        | 4        | 0,12900       | 14       |
| 331       | 0,0966        | 1        | 0,1104        | 4        | 0,11837       | 20       |
| 420       | 0,0942        | 10       | 0,10756       | 9        | 0,11538       | 30       |
| 422       | 0,0859        | 4        | 0,09819       | 9        | 0,10532       | 20       |
| 511(311)  | —             | —        | 0,08504       | —        | 0,09930       | 16       |

ция приводит к ослаблению интенсивности отражений рентгеновских лучей и их диффузному рассеянию. В среднем же локальная деформация такова, что сохраняется дальний порядок [143]. Параметры элементарных ячеек твердых растворов замещения и межатомные расстояния в них являются усредненными по всем элементарным ячейкам кристалла.

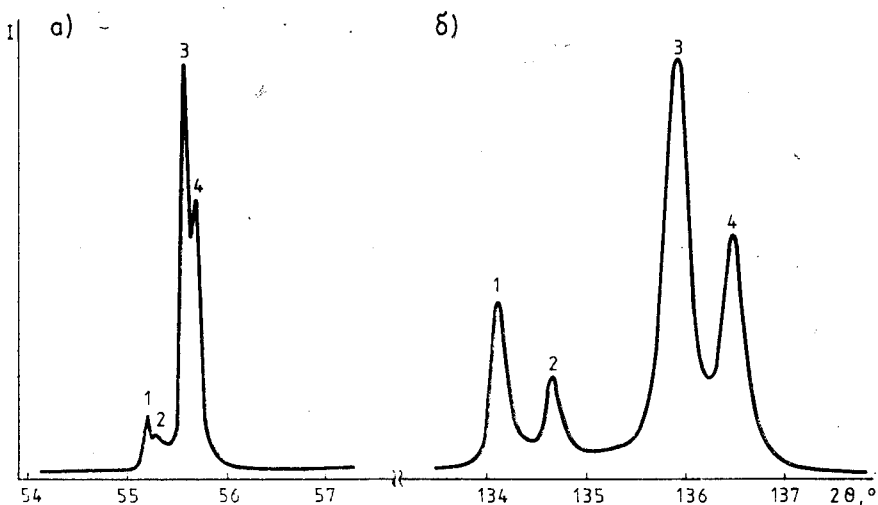


Рис. 1.9. Рентгенодифрактограмма отражений от плоскостей монокристалла  $Ni_cMg_{1-c}O$  и подложки  $MgO$  (Fe-излучение):

а — плоскость (200); б — плоскость (400); 1 —  $K_{\alpha_1}$  ( $MgO$ ); 2 —  $K_{\alpha_2}$  ( $MgO$ ); 3 —  $K_{\alpha_1}$  ( $Ni_cMg_{1-c}O$ ); 4 —  $K_{\alpha_2}$  ( $Ni_cMg_{1-c}O$ )

Таблица 1.3

гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl

| BaO           |          | CoO           |          | NiO           |          | MnO           |          |
|---------------|----------|---------------|----------|---------------|----------|---------------|----------|
| <i>d</i> , нм | <i>I</i> | <i>d</i> , нм | <i>I</i> | <i>d</i> , нм | <i>I</i> | <i>d</i> , нм | <i>I</i> |
| 0,31887       | 100      | 0,2459        | 67       | 0,2412        | 60       | 0,2566        | 60       |
| 0,27614       | 86       | 0,2129        | 100      | 0,2088        | 100      | 0,2222        | 100      |
| 0,19526       | 49       | 0,1506        | 100      | 0,1477        | 60       | 0,1571        | 60       |
| 0,16652       | 32       | 0,1284        | 40       | 0,1259        | 24       | 0,1340        | 20       |
| 0,15943       | 14       | 0,1229        | 40       | 0,1206        | 12       | 0,1283        | 14       |
| 0,13807       | 5        | 0,1065        | 10       | 0,1044        | 2        | 0,1111        | 12       |
| 0,12670       | 10       | 0,0977        | 10       | 0,0958        | 4        | 0,1019        | 10       |
| 0,12349       | 12       | 0,0952        | 30       | 0,0934        | 6        | 0,0994        | 18       |
| 0,12349       | 8        | 0,0869        | 20       | 0,0853        | 3        | 0,09074       | 16       |
| 0,10629       | 6        | 0,0820        | 7        | —             | —        | 0,8554        | 14       |

Поликристаллические твердые растворы  $Co_cMg_{1-c}O$  и  $Ni_cMg_{1-c}O$  при любых концентрациях ионов переходных металлов имеют гранецентрированную кубическую кристаллическую структуру типа NaCl. Рентгеноструктурными исследованиями установлено, что монокристаллы  $Me_cMg_{1-c}O$ , выращенные из поликристаллического твердого раствора, также имеют кристаллическую структуру типа NaCl и являются однофазными [18, 115]. На рис. 1.9 представлена рентгенодифрактограмма отражений от плоскостей (200) и (400) монокристаллического твердого раствора  $Ni_{0,5}Mg_{0,5}O$  и монокристаллической подложки  $MgO$ , на которой выращен монокристалл. Разделение составляющих дублета  $K_{\alpha_1}$  и  $K_{\alpha_2}$  отражения рентгеновских лучей (Fe-излучение) от плоскости (200)  $Ni_{0,5}Mg_{0,5}O$  (см. рис. 1.9) и  $Co_{0,5}Mg_{0,5}O$  (рис. 1.10, а) при сравнительно небольшом угле Брегга  $\theta$  свидетельствует о хорошем качестве выращенных монокристаллов [18, 115]. Монокристаллы  $Me_cMg_{1-c}O$ , выращенные методом химических транспортных реакций на монокристаллической подложке  $MgO$ , имеют ориентацию подложки. При выращивании методом химических транспортных реакций в малом зазоре монокристалла твердого раствора из смеси оксидов  $MgO$  и  $MeO$  в начальный момент роста ионы переходного металла переносятся в концентрации, большей, чем его концентрация в поликристаллическом источнике. Поэтому выращенные из смеси оксидов монокристаллы твердого раствора  $Me_cMg_{1-c}O$  имеют неоднородное распределение концентрации ионов переходного металла по толщине монокристалла. Это приводит к неоднородному уширению рентгеновских отражений, а иногда и к полному их размытию (рис. 1.10, б).

Линейный характер зависимости параметра элементарной ячейки кристаллической структуры монокристаллических твер-

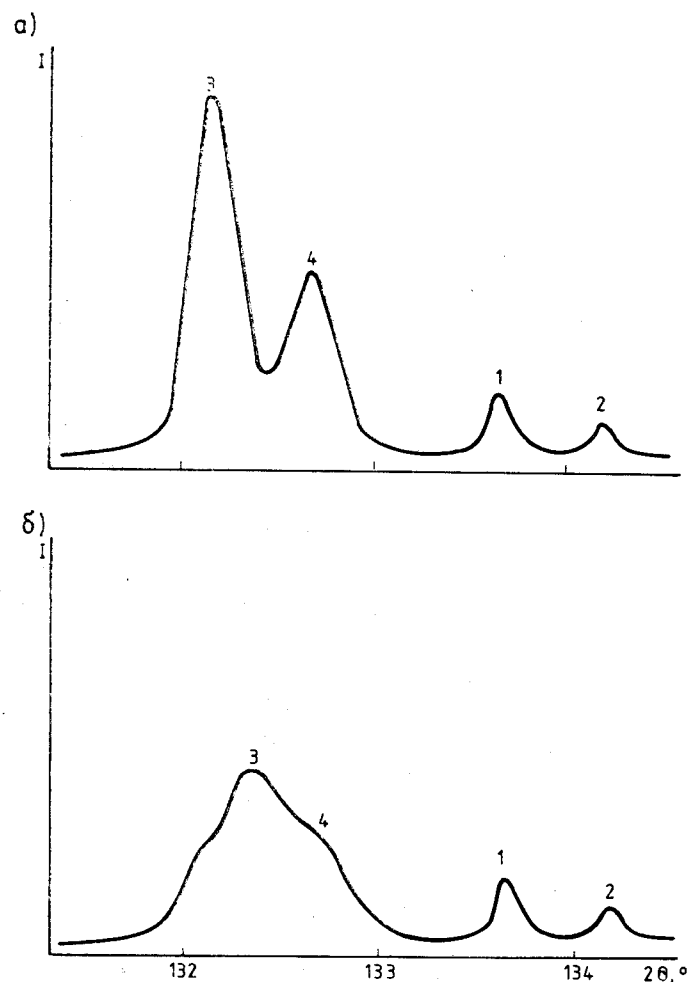


Рис. 1.10. Рентгенодифрактограмма отражений от плоскости (400) монокристалла  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  и подложки  $\text{MgO}$  (Fe-излучение):

$a$  — монокристалл выращен из твердого раствора;  $b$  — монокристалл выращен из смеси оксидов; 1 —  $K_{\alpha_1}$  ( $\text{MgO}$ ); 2 —  $K_{\alpha_2}$  ( $\text{MgO}$ ); 3 —  $K_{\alpha_1}$  ( $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ ); 4 —  $K_{\alpha_2}$  ( $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ )

дых растворов  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  (рис. 1.11) и  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  (рис. 1.12) от их состава указывает на выполнение правила Вегарда для этих растворов. Правило Вегарда утверждает, что параметр элементарной ячейки бинарного твердого раствора изоморфного замещения равен аддитивной сумме параметров элементарной ячейки исходных компонентов [40]:

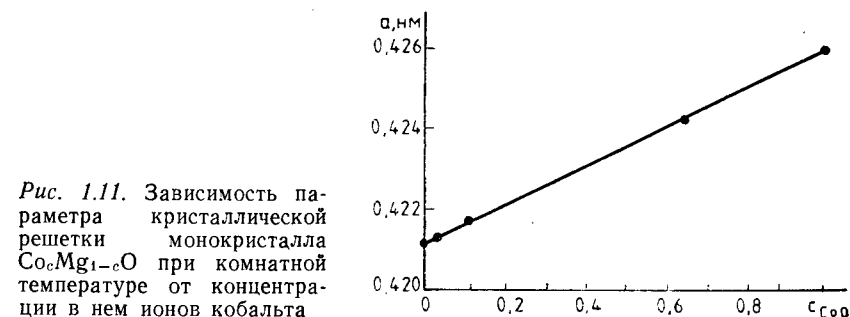


Рис. 1.11. Зависимость параметра кристаллической решетки монокристалла  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  от концентрации в нем ионов кобальта

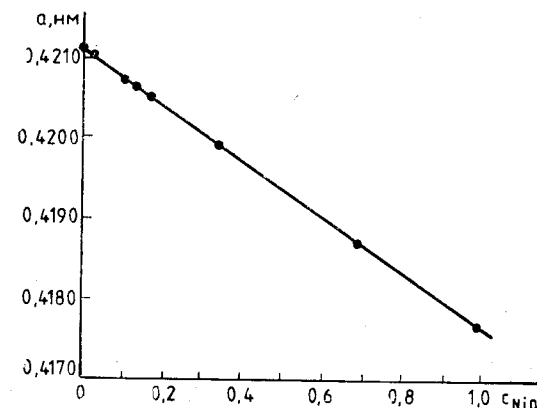


Рис. 1.12. Зависимость параметра кристаллической решетки монокристалла  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  от концентрации в нем ионов никеля

$$a_{\text{тв.р}} = a_1 c + (1-c) a_2, \quad (1.28)$$

где  $c$  — мольная доля первого компонента.

Для поликристаллического твердого раствора  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  также наблюдается линейная зависимость параметра элементарной ячейки от его состава, а для поликристаллического твердого раствора  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  наблюдается S-образная зависимость параметра элементарной ячейки от его состава, аналогичная зависимости, изображенной на рис. 1.5.

### 1.3. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ИОННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В ОКСИДАХ

Был проведен подробный анализ результатов экспериментов и теоретических расчетов (зонных и квантово-химических) электронной структуры оксидов щелочно-земельных металлов [96, 163]. По наиболее важным параметрам зонной структуры (ширина запрещенной зоны  $E_g$ , ширина валентной зоны  $E_v$ , энергия

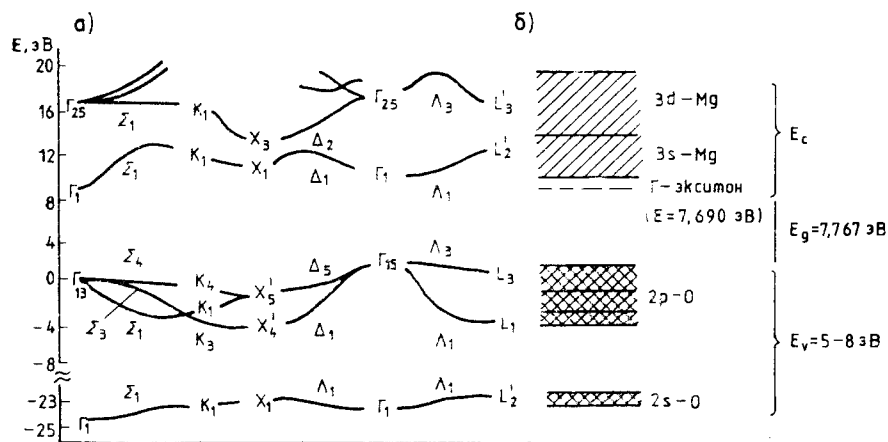


Рис. 1.13. Зонная структура MgO:  
а — расчет по данным [210]; б — эксперимент

связи экситона  $E_{св}$ , диэлектрические постоянные  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  (см. табл. 1.1)) оксиды щелочно-земельных металлов занимают промежуточное положение между ионными диэлектриками и ковалентными полупроводниками, что существенно затрудняет выполнение теоретических расчетов и обуславливает большие расхождения их результатов [96].

Для оксидов щелочно-земельных металлов (в отличие от галогенидов щелочных металлов) на основе зонных расчетов не удается однозначно установить даже симметрию состояний на границах зон [163]. Из результатов расчетов энергетических зон MgO методом эмпирического псевдопотенциала следует, что валентная зона  $E_v$  образуется из 2s- и 2p-зон кислорода, а зона проводимости  $E_c$  — из 3s- и 3d-зон магния [210] (рис. 1.13, а). В схеме самосогласованного поля  $X_\alpha$ -рассеянных волн выполнены расчеты электронной структуры кластеров, соответствующих совершенным кристаллам MgO, CaO, SrO [141], из результатов которых следует, что вершина валентной зоны в MgO, CaO, SrO формируется 2p-состояниями кислорода. В дно зоны проводимости MgO основной вклад дают 3s-состояния магния, в то время как в CaO и SrO дно зоны проводимости имеет явно выраженный d-характер [141].

Теоретические расчеты ширины валентной зоны  $E_v$  в настоящее время не слишком надежны. Полученная разными методами ширина валентной зоны  $E_v$  варьирует в широких пределах (2,4—10,4 эВ) [96, 163]. На основе тщательного анализа существующих экспериментальных данных установлена ширина запрещенной зоны  $E_v = 5-6$  эВ и предполагается, что для MgO

Таблица 1.4

Ионность химических связей в оксидах щелочно-земельных металлов, определенная спектроскопическим и термохимическим методами [291]

| Кристалл | Тип кристаллической структуры | По модели Филлипса | По модели Полинга |
|----------|-------------------------------|--------------------|-------------------|
| BeO      | Вюртцит                       | 0,602              | 0,81              |
| MgO      | NaCl                          | 0,841              | 0,88              |
| CaO      | NaCl                          | 0,913              | 0,97              |
| SrO      | NaCl                          | 0,926              | 0,93              |

выполняется соотношение  $E_v < E_g < E_c$  (где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны;  $E_c$  — ширина зоны проводимости) [2]. На основе экспериментальных данных построена качественная схема электронной структуры кристалла MgO (рис. 1.13, б).

В расчетах электронной структуры MgO совсем не учитываются принципиально важные экситонные эффекты как на краю собственного поглощения, так и в области фундаментального поглощения [96]. При тщательном исследовании люминесценции вблизи края собственного поглощения MgO (краевая люминесценция) [238, 239, 293] была впервые обнаружена люминесценция MgO в вакуумной ультрафиолетовой области спектра с максимумом при 7,65 эВ и было доказано, что она обусловлена излучательной аннигиляцией свободных экситонов. Краевая люминесценция MgO при температуре 25 К имеет тонкую структуру, состоящую из бесфонной дублетной линии, связанной с излучательной аннигиляцией расщепленных спин-орбитальным взаимодействием экситонов в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна, что совпадает с теоретическими расчетами симметрии состояний  $\Gamma_1$  дна зоны проводимости [210]. На основе анализа спектра отражения и спектра фундаментального поглощения, а также возможности размножения электронно-дырочных пар были определены энергии катионных электронных возбуждений в MgO (53,5; 57,7; 59,8; 64,2 эВ) [30].

Классическими представителями кристаллов с почти полностью ионным характером связи являются галогениды щелочных металлов, например NaCl, в которых одновалентные ионы практически полностью ионизированы. Распределение электронной плотности в NaCl сферическое, и ионность связей в нем равна 0,935 [291]. Оксиды щелочно-земельных металлов также являются представителями структур с ионным характером связей (табл. 1.4).

В настоящее время при определении ионности химических связей соединений наиболее распространенными являются два подхода: термохимический, развитый Полингом, и спектроскопический, развитый Филлипсом [291]. В термохимической модели ионность связей определяется разностью электроотрицательностей ионов при переходе электрона от атома металла к атому кислорода. В спектроскопической модели определения ионности связей предполагается, что ширина запрещенной зоны  $E_g$  ионного кристалла состоит из двух составляющих (ионной, или гетерополярной,  $E_i$  и ковалентной, или гомополярной,  $E_h$ ) и связана с ними следующим соотношением [291]:

$$E_g^2 = E_i^2 + E_h^2. \quad (1.29)$$

Эти составляющие используются для оценки ионности  $f_i$  и ковалентности  $f_h$  химических связей кристаллов:

$$f_i = \frac{E_i^2}{E_g^2}; \quad f_h = \frac{E_h^2}{E_g^2}. \quad (1.30)$$

Поскольку ковалентная составляющая  $E_h$  ширины запрещенной зоны зависит только от межатомного расстояния, то для гетероатомных кристаллов (оксидов металлов) она определяется по ширине запрещенной зоны  $E_g$  гомоатомных ковалентных кристаллов того же ряда периодической системы элементов Менделеева. Ширина запрещенной зоны этих соединений определяется по оптическим данным о крае собственного поглощения кристалла, а также вычисляется с использованием высокочастотной диэлектрической постоянной по соотношению [180]

$$E_g = h\omega_p(\epsilon_\infty - 1)^{1/2}, \quad (1.31)$$

где  $h\omega_p$  — плазменная частота валентных электронов. Ионности связей оксидов щелочно-земельных металлов, рассчитанные по термохимической и спектроскопической моделям, различаются (см. табл. 1.4). Значительно усложняются расчеты ионности химических связей в оксидах переходных металлов, которые имеют незаполненные  $3d$ -оболочки. В оксидах переходных металлов ионная составляющая химической связи образуется в основном за счет захвата кислородом  $4s$ -электронов с образованием устойчивой  $s^2p^6$ -конфигурации. Кроме того, надо учитывать относительно более стабильные  $d^0$ -,  $d^5$ - и  $d^{10}$ -электронные конфигурации, образованию которых способствуют  $s$ - $d$ -электронные переходы. Непосредственным перекрытием  $3d$ -электронных орбиталей обычно можно пренебречь, и ковалентная составляющая химической связи обусловлена косвенным обменным взаимодействием электронов  $3d$ -оболочки ближайших переходных металлов через электроны  $p$ -оболочки ионов кислорода.

Таблица 1.5

Результаты экспериментов (метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) и зонных расчетов электронной структуры оксидов переходных металлов

| Кристалл | Эксперимент   |            |       | Теория        |            |       |       |
|----------|---------------|------------|-------|---------------|------------|-------|-------|
|          | $E_{as}$ , эВ | $E_v$ , эВ | $f_i$ | $E_{as}$ , эВ | $E_v$ , эВ | $f_i$ | $q$   |
| TiO      | 11            | 25         | 0,41  | 12,5          | 26,6       | 0,45  | -0,36 |
| VO       | 11,5          | 24         | 0,47  | 12,6          | 26,0       | 0,48  | -0,12 |
| MnO      | —             | —          | —     | 13,4          | 23,4       | 0,61  | 1,56  |
| FeO      | —             | —          | —     | 13,1          | 22,9       | 0,61  | 1,48  |
| CoO      | 13            | 18,5       | 0,80  | 12,9          | 22,2       | 0,63  | 1,44  |
| NiO      | 14            | 20         | 0,79  | 12,8          | 21,7       | 0,64  | 1,36  |

Спектроскопический метод применяется и для определения ионности химических связей в оксидах переходных металлов [231]. Для расчета ионности химических связей оксидов переходных металлов (табл. 1.5) использовано следующее соотношение [231]:

$$f_i = \frac{1}{2} \left( 1 - \cos \pi \frac{E_{as}}{E_v} \right), \quad (1.32)$$

где  $E_{as}$  — асимметричная щель в валентной зоне (энергетическое расстояние между  $2p$ - и  $2s$ -орбиталями, или разность энергий в точках  $L_1$  и  $L_2$  зоны Бриллюэна NiO);  $E_v$  — ширина валентной зоны (энергетическое расстояние между  $3d$ - и  $2s$ -орбиталями, или разность энергий в точках  $\Gamma_{25'}$  и  $\Gamma_1$  зоны Бриллюэна NiO).

Оценка ионности химической связи компонентов твердого раствора необходима для определения его устойчивости. Устойчивость твердого раствора замещения определяется энергией взаимодействия оксидов  $\Delta U$ : чем больше последняя, тем выше температура распада и тем меньше пределы замещения при данной температуре. Энергия взаимодействия оксидов зависит от квадрата разности радиусов замещающих друг друга ионов  $\Delta r$  и разности ионности химических связей компонентов  $\Delta f$  [143]:

$$\Delta U = a(\Delta r)^2 + b(\Delta f)^2. \quad (1.33)$$

В настоящее время нет однозначных критериев для сравнения результатов теоретических расчетов и экспериментальных методов определения ионности химических связей в соединениях, поэтому представленные сведения о ионности химических связей в оксидах имеют в основном относительный характер. Каче-

ственно степень ионности—ковалентности химических связей в оксидах можно оценивать по экспериментальным результатам рентгеноспектральных исследований распределения электронной плотности, рассеяния нейтронов, а также по спектрам электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Из всех параметров ЭПР наиболее четкую зависимость от состояния химической связи обнаруживают параметры сверхтонкой структуры [103]. Состояние химической связи иона переходного металла в кристалле и параметр сверхтонкой структуры зависят от характера лигандов и от особенностей состояния связей замещаемого иона [103]. Большие значения параметра сверхтонкой структуры  $A$  соответствуют большей ионности связей, например:

$$\begin{aligned} \text{в } \text{MgO} : \text{Mn}^{2+} \quad A &= 81,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\ \text{в } \text{CaO} : \text{Mn}^{2+} \quad A &= 84,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} [103], \\ \text{в } \text{MgO} : \text{V}^{2+} \quad A &= 74,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\ \text{в } \text{CaO} : \text{V}^{2+} \quad A &= 76,15 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\ \text{в } \text{SrO} : \text{V}^{2+} \quad A &= 79,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} [227] \end{aligned}$$

(ср. с ионностью химических связей в табл. 1.4). Таким образом, по параметрам сверхтонкой структуры спектра ЭПР иона переходного металла, а также электронного или дырочного центра можно экспериментально оценивать относительную ионность химических связей в оксидах щелочно-земельных металлов.

Для расчета эффективного заряда (в единицах элементарного заряда) можно использовать ионность связей [231]:

$$q = 2 - 8(1 - f_i)/2 = 4f_i - 2. \quad (1.34)$$

Рассчитанные по формуле (1.34) эффективные заряды для оксидов переходных металлов представлены в табл. 1.5. Отрицательный эффективный заряд указывает на металлическую проводимость VO и TiO. Экспериментально эффективные заряды определяют по смещению линий рентгеновских эмиссионных спектров, а также по диэлектрическим свойствам кристаллов.

Было вычислено радиальное распределение электронной плотности для  $p$ -орбиталей свободных ионов O, O<sup>-</sup> и O<sup>2-</sup>, а также радиальное распределение электронной плотности для  $p$ -орбиталей кислорода в MgO с использованием экспериментально определенного параметра элементарной ячейки MgO (рис. 1.14) [1, 164, 165]. Радиальная  $2p$ -орбиталь кристаллического иона кислорода в MgO ближе всего к радиальной  $2p$ -орбитали свободного иона O<sup>-</sup> [1]. Аналогичный результат был получен и для CaO, хотя в CaO радиальная  $2p$ -орбиталь кислорода несколько более растянута, чем в MgO [164].

Было вычислено распределение электронной плотности в кристаллах MgO, CaO, KCl для двух направлений: от аниона

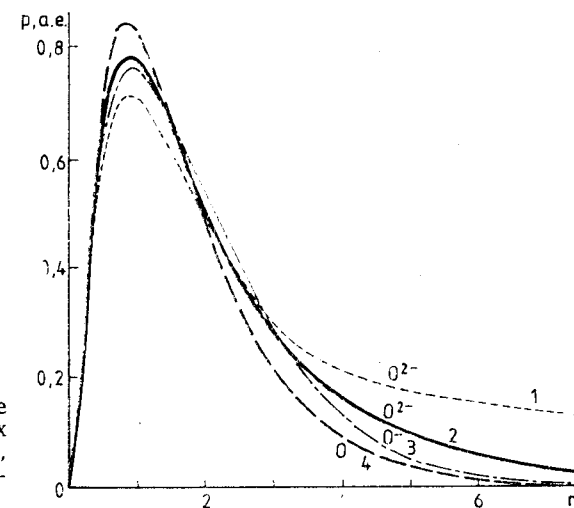


Рис. 1.14.  $2p$ -радиальные функции для свободных ионов кислорода (1, 2, 3) и для ионов кислорода в MgO (4) [1]

к ближайшему катиону и между ближайшими анионами [207]. В кристаллах KCl, MgO и CaO имеет место заметное уменьшение плотности в межузельном пространстве. Это позволяет считать, что плотность валентных электронов в данных кристаллах разделена на части, локализованные около узлов решетки. Такое разделение сильнее выражено в KCl, чем в MgO и CaO, что трактуется как наличие некоторой степени ковалентности связи в кристаллах MgO и CaO. Надо отметить, что расчет выполнялся без использования эмпирических параметров [207]. При помощи модели молекулярного кластера волновых функций были построены и сопоставлены карты электронной плотности кристаллов MgO и KCl [207]. Оказалось, что в обоих случаях имеются области сферического распределения зарядов катионов и анионов, однако внутри сфер анионов Cl<sup>-</sup> и O<sup>2-</sup> попадает весьма разная доля электронной плотности (приблизительно 1  $e$  для хлора и 1,6  $e$  для кислорода), т. е. ионность связей в MgO несколько меньше, чем в KCl [207].

На основании рентгеноспектрального изучения структурных факторов оксидов ЩЗМ был сделан вывод о том, что во всех случаях число электронов, локализованных на кислороде, равно девяти, а десятый электрон равномерно делокализован внутри элементарной ячейки [59]. Число электронов на катионе практически соответствует дважды ионизированному состоянию (кроме MgO, где заряд на MgO равен 1,37  $e$ ). К аналогичному выводу пришли исследователи, вычислившие с помощью метода эмпирического псевдопотенциала распределение электронной

плотности в MgO [141, 142]. Они установили, что заряд, сосредоточенный в сфере иона магния, составляет  $2e$ , в то время как заряд в сфере кислорода — лишь  $0,9e$ .

Структуру большинства оксидов следует описывать на основании ковалентного радиуса кислорода, так как в твердых телах кислород не существует в виде двухзарядного иона [1].

Распределение электронной плотности в MgO, CaO, SrO описывается зарядовой конфигурацией  $Me^{2+}-O^-$ , возникающей вследствие делокализации внешнего валентного электрона в ионе  $O^{2-}$  по объему элементарной ячейки [163]. Таким образом, в настоящее время нет экспериментальных работ, а также неэмпирических теоретических расчетов электронного строения оксидов ЩЗМ, в которых была бы получена зарядовая конфигурация  $Me^{2+}-O^{2-}$ , соответствующая чисто ионной модели оксидов. Однако вопрос о зарядовой конфигурации оксидов ЩЗМ является важным при рассмотрении в них моделей радиационных дефектов.

#### 1.4. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ОКСИДОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ДИФфуЗИЯ КАТИОННЫХ ПРИМЕСЕЙ

При исследовании радиационных стимулированных процессов в ионных кристаллах можно использовать метод термостимулированной проводимости [61]. Для легирования оксидов ЩЗМ используют термическую, а иногда и электротермическую диффузию. Электротермическую обработку можно использовать для окисления и восстановления ионов переходных металлов в оксидах ЩЗМ.

Оксиды ЩЗМ обладают смешанной, или электронно-ионной, проводимостью [73]. Относительный вклад каждого из этих типов проводимости в электропроводность оксидов определяется температурой, парциальным давлением кислорода и содержанием примесей [322].

Результаты исследований температурной зависимости электропроводности MgO до 1972 г. имели противоречивый характер. Существовали также противоречия в объяснении механизма ионной проводимости [73]. Так, предполагалось, что при  $T < 1600$  К в MgO преобладает ионная проводимость благодаря движению ионов Mg по катионным вакансиям [275, 276]; было сделано также предположение о том, что процесс проводимости MgO при  $630 < T < 1500$  К можно объяснить движением электронов по примесным катионам [126].

Для согласования имеющихся экспериментальных данных по электропроводности MgO была предложена следующая модель

[73]. Общая электропроводность MgO складывается из ионной и электронно-дырочной составляющих [73]:

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma_n + \sigma_p. \quad (1.35)$$

В дальнейшем эта модель электропроводности оксидов металлов была развита и дополнена [322].

Концентрация собственных носителей заряда зависит от ширины запрещенной зоны [322]:

$$n_i = p_i = \sqrt{N_c N_v} \exp(-E_g/2kT), \quad (1.36)$$

где  $n_i$  и  $p_i$  — плотность электронов и дырок соответственно;  $N_c$  и  $N_v$  — эффективная плотность состояний в зоне проводимости и в валентной зоне соответственно [322]:

$$N_c N_v = 2(2\pi m_{e,n}^* kT/h^2)^{3/2}. \quad (1.37)$$

Эффективная масса электронов и дырок  $m_{e,n}^*$  редко известна, но даже использование массы свободного электрона при расчетах концентрации собственных носителей заряда дает хорошие результаты.

Были определены [205] подвижность электронов ( $\mu_n = 15 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ) и дырок ( $\mu_p = 5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ) в MgO и ширина запрещенной зоны ( $E_g = 6,8 \pm 0,5 \text{ эВ}$ ).

Ионная проводимость

$$\sigma_i = \frac{c_i e^2 Z_i^2}{kT} D_r, \quad (1.38)$$

где  $eZ_i$  — заряд иона;  $c_i$  — концентрация ионов;  $D_r$  — коэффициент хаотической диффузии. Результаты исследования диффузии ионов показали, что в MgO доминируют катионные дефекты. По аналогии с другими оксидами металлов (NiO и CoO) можно предположить, что в MgO имеется небольшой, но заметный дефицит металла и при высоких температурах основными дефектами являются катионные вакансии.

Движение ионов по катионным вакансиям описывается активационным прыжковым механизмом, для которого коэффициент хаотической диффузии [73]

$$D_r = \gamma a^2 \omega N_v, \quad (1.39)$$

где  $\gamma$  — геометрический фактор (для гранецентрированной кубической решетки  $\gamma = 1$ );  $a$  — длина прыжка (в оксидах ЩЗМ она равна параметру элементарной ячейки);  $\omega$  — скорость перескока иона на ближайшую катионную вакансию;  $N_v$  — концентрация катионных вакансий.

Таблица 1.6

Диффузия и энергия активации катионных примесей  
в монокристаллах MgO [73]

| Диффундирующий металл | $D_0$ , см <sup>2</sup> /с | $E_a$ , эВ |
|-----------------------|----------------------------|------------|
| Be                    | $1,41 \cdot 10^{-6}$       | 1,60       |
| Cr                    | $9,8 \cdot 10^{-4}$        | 2,96       |
| Ni                    | $1,8 \cdot 10^{-5}$        | 2,10       |
| Co                    | $5,78 \cdot 10^{-5}$       | 2,06       |
| Zn                    | $1,48 \cdot 10^{-5}$       | 1,85       |
| Fe                    | $8,83 \cdot 10^{-5}$       | 1,81       |
| Fe                    | $3,2 \cdot 10^{-4}$        | 1,82       |
| Mn                    | $4,1 \cdot 10^{-7}$        | 1,21       |
| Ca                    | $2,95 \cdot 10^{-5}$       | 2,13       |
| Ca                    | $8,9 \cdot 10^{-4}$        | 2,76       |

Концентрация вакансий в кристалле [73]

$$N_v = \exp\left(\frac{\Delta G_v}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_v}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{kT}\right), \quad (1.40)$$

где  $\Delta G_v$ ,  $\Delta S_v$ ,  $\Delta H_v$  — соответственно свободная энергия, энтропия и энтальпия образования вакансий.

При перемещениях в кристалле ионы должны преодолеть энергетический барьер. Высота этого барьера равна энергии активации перескока. Время, в течение которого ион обладает энергией, достаточной для преодоления барьера, определяется фактором распределения Больцмана  $\left[\exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right)\right]$ . Таким образом, частота перескоков ионов из одного равновесного состояния в другое определяется выражением [73, 322]

$$\omega = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) = \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right), \quad (1.41)$$

где  $\nu$  — частота колебаний атома в условиях равновесия;  $\Delta G_m$  — изменение свободной энергии при переходе иона из равновесного состояния в активированное;  $\Delta S_m$ ,  $\Delta H_m$  — соответственно энтропия и энтальпия активации.

Если кристалл имеет кубическую кристаллическую структуру, то при совместном рассмотрении (1.39)—(1.41) можно определить коэффициент хаотической диффузии:

$$D_r = \nu a^2 \exp\left(\frac{\Delta S_v + \Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_v + \Delta H_m}{R}\right). \quad (1.42)$$

Коэффициенты диффузии, определенные экспериментально, обычно выражаются в виде

$$D = D_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1.43)$$

где  $E_a$  — энергия активации;  $D_0$  — фактор частоты (табл. 1.6). Энергия активации определяется энтальпией образования и энтальпией активации дефектов:

$$E_a = \Delta H_v + \Delta H_m. \quad (1.44)$$

Электронная проводимость в оксидах ЩЗМ зависит также от концентрации неизоалентных примесей, например  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  и т. д. [205]. При введении  $\text{Me}^{3+}$  в монокристалл MgO концентрация электронов и дырок определяется уравнением [73, 322]

$$n = \left(\frac{2K_R}{N_t}\right)^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/4},$$

где  $K_R$  — константа равновесия реакции создания катионных вакансий при введении  $\text{Me}^{3+}$ ;  $N_t$  — концентрация ионов  $\text{Me}^{3+}$ ;  $p_{\text{O}_2}$  — парциальное давление кислорода. Это относится только к неизоалентным ионам, которые могут менять свое валентное состояние. Например, установлено, что при легировании MgO скандием  $\text{Sc}^{3+}$  и алюминием  $\text{Al}^{3+}$ , которые не меняют свою валентность, электропроводность не зависит от парциального давления кислорода, а при легировании его железом — зависит [275]. В то же время обнаружено уменьшение ионной проводимости и энергии активации MgO при введении примеси лития [205], что соответствует рассмотренным механизмам электропроводности. Ионы лития в MgO имеют валентное состояние  $\text{Li}^+$ , следовательно, должно уменьшаться число катионных вакансий.

Сложный характер электронно-ионной проводимости наблюдался в MgO [309]. Было установлено, что в высокотемпературной области проводимости энергия активации для различных монокристаллов MgO изменялась в пределах 2,5—3,2 эВ. При длительном воздействии температуры ( $t=20$  ч) наблюдалось электротермическое восстановление ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и повышение электропроводности MgO [309]. Электропроводность MgO увеличивалась и при имплантации ионов железа [290]. Зависимость электропроводности от температуры для монокристаллов MgO с различным содержанием примесей приведена на рис. 1.15. Примесная проводимость MgO наблюдается до температуры 600 К, а при температуре выше 600 К наблюдается собственная проводимость.

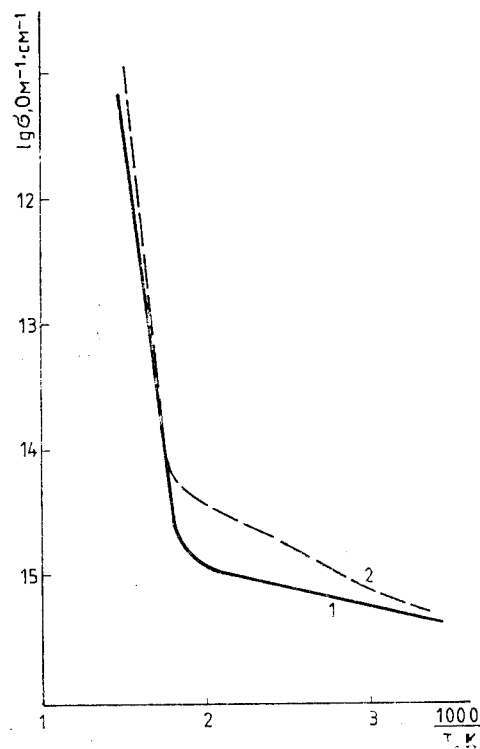


Рис. 1.15. Температурная зависимость электропроводности монокристаллов MgO от температуры:

1 — монокристалл типа  $M_{\alpha}$ ; 2 — монокристалл типа  $Ж_1$  (содержание примесей см. в табл. 6.1)

Энергия активации собственной проводимости MgO  $E_a = 2,0-2,5$  эВ, а энергия активации примесной проводимости MgO сильно различается для образцов с разным содержанием примесей (см. рис. 1.15).

Подвижность катионных вакансий в MgO [269]

$$\mu_V^2 = (8800/T) \exp(E_a/kT),$$

где  $E_a = 2,27$  эВ.

Коэффициент диффузии ионов магния в MgO [258]

$$D_{Mg} = 8,84 \cdot 10^{-6} \exp(E_a/RT),$$

где  $E_a = 2,23$  эВ.

## СПЕКТРОСКОПИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА В ОКСИДАХ С КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ ТИПА NaCl

### 2.1. ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВЕТА С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КРИСТАЛЛАХ

Оптической спектроскопии кристаллов, содержащих ионы редкоземельных и переходных металлов, посвящено большое количество обзоров и монографий [23, 38, 52, 103, 127, 136, 137]. Кристаллы, на которых проводятся спектроскопические исследования, в зависимости от концентрации в них ионов переходных металлов можно разделить на три группы:

1. Диамагнитные кристаллы с широкой запрещенной зоной, легированные ионами переходных металлов в такой малой концентрации, что взаимодействием между этими ионами можно пренебречь. Многочисленные исследования таких кристаллов методами оптической спектроскопии послужили научной основой для создания твердотельных оптических квантовых генераторов [65] и для получения искусственных драгоценных камней [103, 143].

2. Магниторазбавленные кристаллы, в которых взаимодействием между ионами переходных металлов пренебречь нельзя. В развитии спектроскопии кристаллов, легированных ионами переходных металлов, намечается отчетливая тенденция перехода от рассмотрения отдельных примесных центров к изучению ансамблей центров, связанных обменным взаимодействием [45, 60], однако работ, посвященных этому вопросу, в настоящее время мало. Основные трудности интерпретации оптических свойств таких систем связаны с наличием в них определенного беспорядка в распределении ионов переходных металлов.

3. Магнитоконцентрированные кристаллы, в стехиометрический состав которых входят ионы с незаполненными электронными 3d-оболочками [52, 53]. Эти кристаллы при температуре ниже определенной (ниже температуры Кюри или Нееля) переходят в ферро- или антиферромагнитное упорядоченное состояние. В последние годы оптическая спектроскопия таких кристаллов достигла успехов благодаря многочисленным работам В. В. Еременко, А. И. Звягина, А. И. Беляевой [52, 53, 60], Г. А. Смоленского, Р. В. Писарева [139], Г. С. Кринчика [81] и др.

При исследовании взаимодействия света с ионами переходных металлов в трех вышеперечисленных группах кристаллов целесообразно выделить следующие особенности поглощения света:

— особенности, характерные для всех кристаллов, содержащих ионы переходных металлов. Сюда относятся энергетический спектр иона переходного металла в кристаллах, представляющий собой результат расщепления уровней свободного иона в кристаллическом поле (эффект Штарка), симметрия которого соответствует локальной симметрии иона в кристаллической решетке; механизмы снятия запретов для оптических переходов; усложнение структуры спектра за счет электрон-фононного и спин-орбитального взаимодействий; характер электронных возбуждений [38, 58, 127, 136];

— особенности, характерные для магниторазбавленных и магнитоконцентрированных кристаллов. Сюда следует отнести изменение энергетического спектра переходного иона под влиянием обменного взаимодействия с другими ионами переходных металлов; дополнительные механизмы снятия запретов для электронных переходов вследствие этого взаимодействия; появление дополнительных полос в оптическом спектре поглощения и люминесценции [45, 47, 60];

В связи с этим возбуждение иона переходного металла, обусловленное поглощением фотона, не локализуется в пределах одной элементарной ячейки, а мигрирует по кристаллу, что приводит к коллективному возбуждению кристалла, т. е. к образованию экситонов и (или) магнонов. В большинстве изученных антиферромагнитных кристаллов обнаружены экситон-магнонные, двухмагнонные и фонон-магнонные полосы поглощения [22, 52, 53, 118, 197].

Основные особенности спектров оптического поглощения и люминесценции ионов с незаполненными электронными  $3d$ -оболочками можно объяснить, используя теорию кристаллического поля, теорию поля лигандов, а также полуэмпирические методы молекулярных орбиталей.

## 2.2. ОСНОВЫ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ ДЛЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Теоретические и экспериментальные исследования показали, что элементарные процессы оптического поглощения и люминесценции в кристалле, содержащем ионы переходных металлов,

связаны либо с одним ионом переходного металла, либо с ограниченным их ансамблем. Более того, оказалось, что основные закономерности оптических спектров и спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) таких кристаллов можно объяснить, рассматривая взаимодействие излучения только с электронами незаполненной оболочки иона переходного металла.

Взаимодействие иона переходного металла с окружающими его ионами в кристалле имеет сложный характер. Поэтому для описания такого взаимодействия используют приближенные методы, одним из которых является теория кристаллического поля, где ион переходного металла рассматривается в энергетическом поле, созданном окружающими ионами (лигандами). Электронная структура учитывается для примесного иона и совсем не учитывается для лигандов, т. е. роль последних ограничивается созданием постоянного электрического потенциала, который вызывает расщепление уровней иона переходного металла в кристаллическом поле (эффект Штарка) [16, 38, 137].

Более точно влияние лигандов учитывается в теории поля лигандов, представляющей собой синтез теории кристаллического поля и методов молекулярных орбиталей. В теории кристаллического поля рассматриваются волновые функции примесного иона, а в теории поля лигандов — волновые функции комплекса «примесный ион+лиганды» [16]:

$$\Psi = \Psi_r + \sum \beta_i \Psi_i, \quad (2.1)$$

где  $\Psi_r$  — волновая функция симметрии  $\Gamma$  примесного иона;  $\beta_i \Psi_i$  — линейная комбинация волновых функций лигандов. Линейная комбинация волновых функций лигандов должна иметь ту же симметрию  $\Gamma$ , что и примесный ион.

### 2.2.1. Расщепление энергетических уровней ионов металлов группы железа в кристаллическом поле

Задача теории кристаллического поля состоит в определении характера расщеплений вырожденных энергетических уровней свободного иона в поле лигандов. Она решается качественно — по теории возмущений.

В настоящее время имеется большое количество работ по теории кристаллического поля [16, 38, 52, 137, 197, 216]. Далее приводятся некоторые сведения из теории кристаллического поля, необходимые для понимания оптических спектров и спектров ЭПР  $3d$ -ионов в кристаллах.

Гамильтониан примесного иона переходного металла в кристалле может быть представлен в виде [38, 137, 216]

$$H = H_0 + V_{ee} + V_{кр} + V_{so}, \quad (2.2)$$

где  $H_0$  — гамильтониан  $3d$ -иона в эффективном самосогласованном поле ядра и электронных заполненных оболочек;  $V_{ee}$  — энергия электростатического взаимодействия электронов  $3d$ -оболочки;  $V_{кр}$  — энергия электронов в кристаллическом поле;  $V_{so}$  — энергия спин-орбитального взаимодействия.

В теории кристаллического поля вместо кулоновского взаимодействия всех электронов иона переходного металла с его ядром рассматривается движение электронов незаполненной  $3d$ -оболочки в центрально-симметричном самосогласованном поле  $U(r_i)$  его ядра и в поле его остальных электронов, так как поле, создаваемое электронами заполненной оболочки, также является центрально-симметричным. Тогда в нулевом приближении [38, 137]

$$H_0 \Psi = E \Psi, \quad (2.3)$$

где

$$H_0 = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - eU(r_i) \right]. \quad (2.4)$$

Влияние остальных членов гамильтониана (2.2) на энергетический спектр иона переходного металла рассматривается по теории возмущений. В зависимости от соотношения абсолютных величин  $V_{ee}$ ,  $V_{кр}$  и  $V_{so}$  рассматриваются три случая [38, 137]:

- 1)  $V_{ee} \gg V_{so} \gg V_{кр}$  — слабое кристаллическое поле;
- 2)  $V_{ee} \gg V_{кр} \gg V_{so}$  — среднее кристаллическое поле;
- 3)  $V_{кр} \gg V_{ee} \gg V_{so}$  — сильное кристаллическое поле.

Типы и число энергетических уровней, получающихся при расщеплении уровней свободного иона, в этих трех случаях одинаковы, так как они определяются полной симметрией задачи и не зависят от относительных величин различных вкладов  $V_{ee}$ ,  $V_{кр}$  и  $V_{so}$  в полное возмущение [38, 137]. Для ионов металлов группы железа, имеющих незаполненную электронную  $3d$ -оболочку, выполняется условие  $V_{ee} \sim V_{кр} \gg V_{so}$ , поэтому реализуется случай промежуточного поля между средним и сильным полями [261, 317].

Первым этапом исследования оптических спектров ионов с незаполненной электронной  $3d$ -оболочкой в кристаллах является определение возможных типов уровней, которые должны появляться в результате учета всех возмущений. Простые способы такого определения базируются на теоретико-групповых представлениях [38, 137].

Гамильтониан (2.2) имеет симметрию точечной группы локальной симметрии иона переходного металла в кристалличе-

ской решетке. Поэтому основой теоретико-группового анализа состояний примесного иона в кристалле является классификация энергетических уровней и волновых функций иона по неприводимым представлениям точечных групп [137].

Классификация энергетических уровней иона по неприводимым представлениям точечных групп локальной симметрии узла кристаллической решетки, в которой находится ион, содержит информацию о кратности вырождения энергетических уровней,

позволяет устанавливать правила отбора для квантовых переходов между энергетическими уровнями под действием света, а также качественные изменения под влиянием различных возмущений. Однако остаются открытыми вопросы о расположении энергетических уровней и об абсолютных силах осцилляторов квантовых переходов между данными уровнями. Решение этих вопросов требует привлечения модельных квантово-механических расчетов [38, 137].

Уровни для нескольких значений орбитального квантового числа  $L$  в поле октаэдрической симметрии приведены в табл. 2.1. Такое расщепление энергетических уровней имеют  $3d$ -ионы в оксидах ШЗМ. В литературе встречаются различные обозначения энергетических уровней ионов переходных металлов группы железа. Независимо от того, как обозначены эти энергетические уровни ионов в кристаллическом поле в цитируемой литературе, далее будут использоваться обозначения, принятые в [216] (см. табл. 2.1), а в скобках будет указано энергетическое состояние, из которого произошел уровень.

С учетом того что уровни одинакового типа не могут пересекаться, можно качественно изобразить картину расщепления уровней иона в зависимости от параметра кристаллического поля.

Задача количественного расчета расщепления уровней кристаллическим полем заключается в том, чтобы найти расщепление уровней иона  $E_0(k)$  под действием возмущения:

$$V = V_{ee} + V_{кр} + V_{so}.$$

Для  $3d$ -ионов необходимо учитывать, что  $V_{ee} \sim V_{кр}$ , поэтому используется схема сильного или среднего кристаллического поля. Схема сильного кубического поля для расчета энергетического

Таблица 2.1

Энергетические уровни ионов переходных металлов в поле октаэдрической симметрии [216]

| $L$ | Уровень                      |
|-----|------------------------------|
| $S$ | $A_1$                        |
| $P$ | $T_1$                        |
| $D$ | $E + T_2$                    |
| $F$ | $A_2 + T_1 + T_2$            |
| $G$ | $A_1 + E + T_1 + T_2$        |
| $H$ | $E + 2T_1 + T_2$             |
| $I$ | $A_1 + A_2 + E + T_1 + 2T_2$ |

спектра  $3d$ -ионов была использована в [317], а схема среднего кубического поля для  $3d^7$ -ионов ( $\text{Co}^{2+}$ ) и  $3d^8$ -ионов ( $\text{Ni}^{2+}$ ) рассмотрена в [261, 263]. Необходимо отметить, что при учете всех взаимодействий эти схемы приводят к одинаковым результатам. Эквивалентность энергетических уровней, рассчитанных по схемам сильного и среднего кубических полей для электронной конфигурации  $3d^2$  ( $3d^8$ ), была проиллюстрирована в [259]. Если рассматривать возмущения  $V_{ee}$ ,  $V_{kr}$  и  $V_{so}$  поочередно, то такие приближенные расчеты соответствуют приближениям среднего, сильного и слабого кристаллических полей. В этих приближениях количественные результаты не совпадают (если не учитывать «взаимодействие» уровней) [259].

При расчете матрицы возмущения матричные элементы электростатического взаимодействия  $V_{ee}$  выражаются через параметры Слетера—Кондона—Шортли  $F_0$ ,  $F_2$  и  $F_4$  или через параметры Ракá  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , которые определяют разделение уровней в результате кулоновского взаимодействия электронов. Матричные элементы кристаллического поля  $V_{kr}$  выражаются через параметр кубического кристаллического поля  $Dq$ , который определяет расщепление уровней свободного иона в кубическом кристаллическом поле. Матричные элементы спин-орбитального взаимодействия  $V_{so}$  выражаются через параметр спин-орбитального взаимодействия  $\xi_{3d}$ , которое определяет расщепление уровней иона переходного металла в кристалле в результате взаимодействия орбитального состояния со спиновым моментом иона [38, 137]. Параметры Слетера—Кондона—Шортли  $F_0$ ,  $F_2$ ,  $F_4$  или параметры Ракá  $A$ ,  $B$ ,  $C$  характеризуют межэлектронное взаимодействие. Эти параметры определены в теории атомных спектров, и с их помощью выражается энергия электронных уровней свободных ионов [140]. Между параметрами Слетера—Кондона—Шортли и параметрами Ракá существует следующая связь [137]:

$$\begin{aligned} A &= F_0 - 49F_4; \\ B &= F_2 - 5F_4; \\ C &= 35F_4. \end{aligned}$$

Параметр  $F_0$  и параметр Ракá  $A$  определяют одинаковое смещение всех уровней иона данной электронной конфигурации и не влияют на их взаимное расположение, поэтому в спектроскопии, где энергия уровней отсчитывается относительно основного состояния иона, эти параметры не учитываются. Соотношение  $\gamma = C/B$  для одного и того же иона во всех соединениях остается почти постоянным [137, 317]. Поэтому число параметров кристаллического поля, характеризующих относительное положение энергетических уровней иона, сводится к двум:  $Dq$  и  $B$ .

Расщепление энергетических уровней в кристаллическом поле можно изобразить в виде диаграмм. Такие диаграммы для  $3d$ -ионов были построены в результате расчетов по схеме сильного поля [317] (иногда эти диаграммы называют диаграммами Танабе—Сугано). Аналогичные диаграммы для  $3d$ -ионов были построены по схеме среднего поля с учетом «взаимодействия» уровней [51]. Диаграммы, иллюстрирующие расщепление уровней в кристаллическом поле, могут оказать существенную помощь при определении энергии электронных переходов по положению максимумов полос поглощения или люминесценции в экспериментально полученных спектрах  $3d$ -ионов в кристалле. Для этого на диаграмме Танабе—Сугано необходимо провести прямую, параллельную оси ординат, из точки, соответствующей вычисленному по оптическим спектрам параметру кристаллического поля  $Dq$ . Тогда искомыми величинами будут точки пересечения этой прямой с энергетическими уровнями на диаграмме. Кроме того, по наклону энергетических уровней на диаграмме относительно основного состояния  $3d$ -иона можно оценивать полуширину полос поглощения или люминесценции [110]. Все сказанное относится к одноконфигурационному приближению. Для учета межконфигурационного электронного взаимодействия вводится поправка Триса  $\alpha L(L+1)$  [135]. Использование этой поправки при параметризации оптических спектров приводит к лучшему совпадению энергетических спектров  $3d$ -иона, полученных в эксперименте и рассчитанных теоретически.

### 2.2.2. Механизмы снятия запретов для внутриконфигурационных электронных переходов

Для свободных  $3d$ -ионов электронные переходы между энергетическими уровнями  $d$ -электронов ( $d-d$ -переходы) запрещены как переходы между уровнями одной и той же четности (правило Лапорта). Переходы, строго запрещенные правилом Лапорта для свободных ионов, становятся разрешенными, когда ион переходного металла находится в соединении. Существуют три типа электронных переходов, при которых снимается запрет по четности [317]:

- 1) вынужденные электрические дипольные переходы, вызванные статическим или динамическим искажением инверсионной симметрии;
- 2) магнитные дипольные переходы;
- 3) электрические квадрупольные переходы.

При теоретических расчетах интенсивностей полос поглощения следует учитывать все три типа электронных переходов.

Однако в конкретных случаях одному из них может принадлежать преобладающая роль.

Вынужденные электрические дипольные переходы вызваны статической или динамической нечетной составляющей кристаллического поля. Статическая составляющая кристаллического поля возникает при нецентросимметричном расположении лигандов, когда локальная симметрия иона переходного металла такова, что нет центра инверсии. Иногда даже незначительное искажение решетки, которое не влияет на энергетический спектр  $3d$ -ионов, сказывается на вероятности перехода, снимая запрет по четности [137].

В случае симметричного расположения лигандов запрет по четности может быть снят динамической нечетной составляющей кристаллического поля, вызванной электрон-фононным взаимодействием. Если электронный переход разрешается за счет взаимодействия электронов с несимметричными фононами, то вероятность этого перехода будет увеличиваться с ростом температуры. По характерному увеличению силы осциллятора перехода с ростом температуры (отсутствующему при других механизмах снятия запрета для электронных переходов) безошибочно идентифицируется  $d-d$ -переход, разрешенный электрон-фононным взаимодействием [139]. Если переход разрешается нецентросимметричным расположением лигандов, то необходимое возмущение для перемешивания четных и нечетных электронных состояний иона переходного металла создается неподвижными в равновесных положениях ядрами, а не только ядерными смещениями. В этом случае электрический дипольный переход окажется более интенсивным, но без указанной выше температурной зависимости. В обоих рассмотренных случаях снятие запрета для электрического дипольного перехода вызвано влиянием лигандов и чем сильнее это влияние, тем более интенсивным должен быть переход.

При магнитных дипольных и электрических квадрупольных переходах участие лигандов не существенно. Такие переходы имеют небольшую силу осциллятора  $f$  (табл. 2.2 [23]), но в тех случаях, когда электрон-фононное взаимодействие мало, магнитные дипольные переходы становятся определяющими в наблюдаемом оптическом поглощении [136].

Переходы между уровнями иона с различной мультиплетностью (интеркомбинационные переходы) запрещены не только правилом Лапорта, но и правилом отбора  $\Delta S=0$  (запрет по спину). Этот запрет может быть снят спин-орбитальным взаимодействием, которое перемешивает волновые функции энергетических уровней иона с различной мультиплетностью [139]. В магнитоцентрированных кристаллах правило отбора

Таблица 2.2

Порядок сил осцилляторов электронных переходов и коэффициентов экстинкции в максимуме полосы поглощения [23]

| Тип электронного перехода                                | $f$               | $\varepsilon(\Omega)_{\max}$ |
|----------------------------------------------------------|-------------------|------------------------------|
| Разрешенные электрические дипольные переходы             | $1-10^{-2}$       | $10^5-10^3$                  |
| Запрещенные по четности электрические дипольные переходы |                   |                              |
| разрешенные электрон-фононным взаимодействием            | $10^{-4}-10^{-5}$ | $10^3-10^4$                  |
| магнитные дипольные                                      | $10^{-6}$         | 1                            |
| электрические квадрупольные                              | $10^{-7}$         | $10^{-1}$                    |
| Интеркомбинационные переходы                             |                   |                              |
| разрешенные электрон-фононным взаимодействием            | $10^{-6}-10^{-7}$ | $1-10^{-1}$                  |
| магнитные дипольные                                      | $10^{-9}$         | $10^{-3}$                    |
| электрические квадрупольные                              | $10^{-10}$        | $10^{-4}$                    |

$\Delta S=0$  может нарушаться также обменным взаимодействием между ионами с незаполненными  $3d$ -оболочками [52].

Для характеристики вероятности электронного перехода введено понятие силы осциллятора, которая определяется по формуле [127]

$$f = \frac{2m\Omega}{3\hbar e} |\vec{M}_{12}|^2, \quad (2.5)$$

или

$$f = \frac{1,15 \cdot 10^3 mc^2}{\pi^2 e N_A} \int \varepsilon_{12}(\Omega) d\Omega,$$

где  $\Omega$  — частота перехода;  $\vec{M}_{12}$  — матричный элемент момента перехода;  $N_A$  — число Авогадро;  $\varepsilon_{12}(\Omega)$  — коэффициент экстинкции.

Для каждого типа электронных переходов можно оценить порядок силы осциллятора  $f$  [23].

### 2.3. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И СПЕКТРЫ ЭПР ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА В ОКСИДАХ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

В выращиваемых монокристаллах оксидов ЩЗМ ( $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ ) практически всегда присутствуют ионы переходных металлов группы железа ( $3d$ -ионы). При исследовании опти-

Таблица 2.3

Валентное состояние ионов переходных металлов группы железа в оксидах щелочно-земельных металлов и их радиусы

| Металл | Электронная конфигурация |                      |                     |                      |                      |                      |                      |                      |                      |       |
|--------|--------------------------|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------|
|        | $d^0$                    | $d^1$                | $d^2$               | $d^3$                | $d^4$                | $d^5$                | $d^6$                | $d^7$                | $d^8$                | $d^9$ |
| Ti     | $Ti^{4+}$<br>(0,068)*    | $Ti^{3+}$<br>(0,076) |                     | $Ti^{2+}$<br>(0,096) |                      |                      |                      |                      |                      |       |
| V      |                          |                      | $V^{2+}$<br>(0,074) | $V^{3+}$<br>(0,088)  |                      |                      |                      |                      |                      |       |
| Cr     |                          |                      |                     | $Cr^{3+}$<br>(0,063) | $Cr^{2+}$<br>(0,083) | $Cr^{+}$             |                      |                      |                      |       |
| Mn     |                          |                      |                     | $Mn^{4+}$<br>(0,060) | $Mn^{3+}$<br>(0,083) | $Mn^{2+}$<br>(0,083) |                      |                      |                      |       |
| Fe     |                          |                      |                     |                      | $Fe^{3+}$<br>(0,064) | $Fe^{2+}$<br>(0,074) | $Fe^{+}$             |                      |                      |       |
| Co     |                          |                      |                     |                      |                      |                      | $Co^{2+}$<br>(0,072) | $Co^{+}$             |                      |       |
| Ni     |                          |                      |                     |                      |                      |                      |                      | $Ni^{2+}$<br>(0,069) | $Ni^{+}$<br>(0,095)  |       |
| Cu     |                          |                      |                     |                      |                      |                      |                      |                      | $Cu^{2+}$<br>(0,072) |       |

\* В скобках даны радиусы ионов (нм).

ческих спектров и спектров ЭПР  $3d$ -ионов в оксидах ЩЗМ проводится их легирование этими ионами во время роста монокристаллов или при высокотемпературной диффузии. Валентное состояние  $3d$ -ионов в оксидах ЩЗМ можно менять термобработкой в различных средах, а также воздействием ультрафиолетовым или ионизирующим излучением. В оксидах ЩЗМ методами оптической спектроскопии и (или) ЭПР были обнаружены  $3d$ -ионы в различных валентных состояниях (табл. 2.3). Анализ спектров ЭПР некоторых  $3d$ -ионов в оксидах ЩЗМ приведен в обзоре [227]. Сведения о параметрах оптических спектров и спектров ЭПР  $3d$ -ионов в кристаллах даны в [38, 136].

### 2.3.1. Локальная симметрия примесных ионов

В оксидах ЩЗМ  $3d$ -ионы изоморфно замещают катионы, поэтому они имеют шестикратную координацию. Но локальная симметрия  $3d$ -ионов в оксидах ЩЗМ не всегда является октаэдрической.

Причинами понижения локальной симметрии иона переходного металла являются:

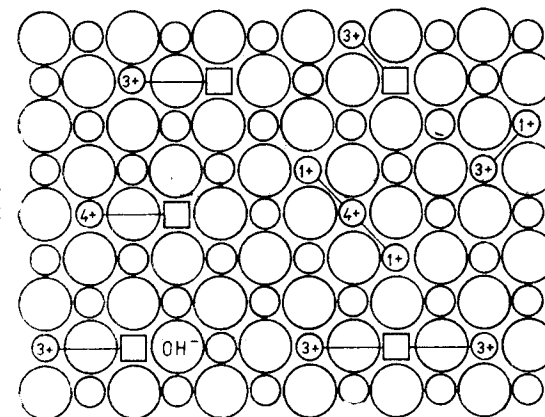


Рис. 2.1. Модели примесных центров в оксидах щелочно-земельных металлов при неизовалентном замещении катионов:

1+, 2+, 3+, 4+ — ионы переходных металлов группы железа;  $\bigcirc$  — ионы щелочно-земельных металлов;  $\bigcirc$  — ионы кислорода;  $\square$  — катионная вакансия

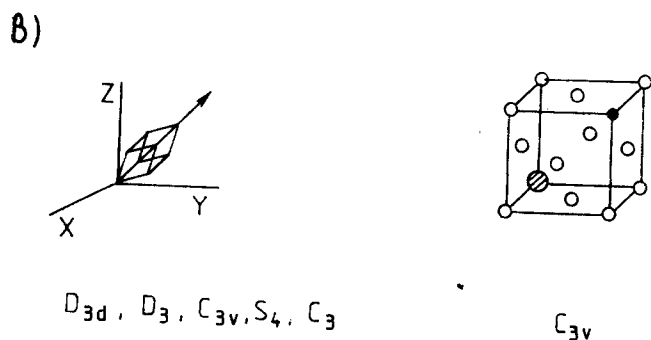
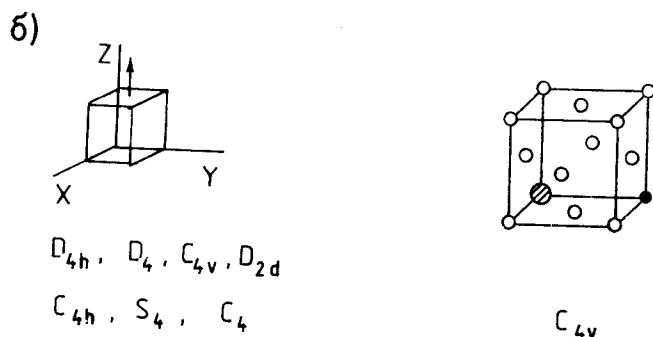
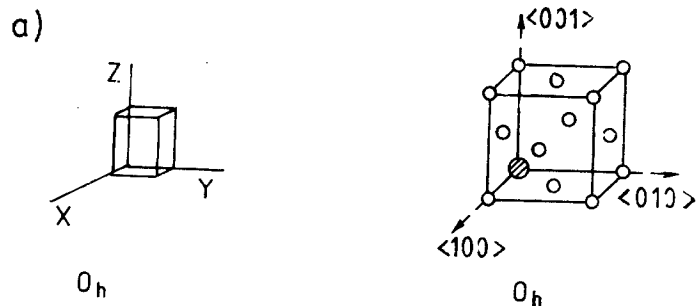
— возникновение катионных вакансий для компенсации заряда при неизовалентном изоморфном замещении катионов (рис. 2.1);

— электрон-фононное взаимодействие (эффект Яна—Теллера);

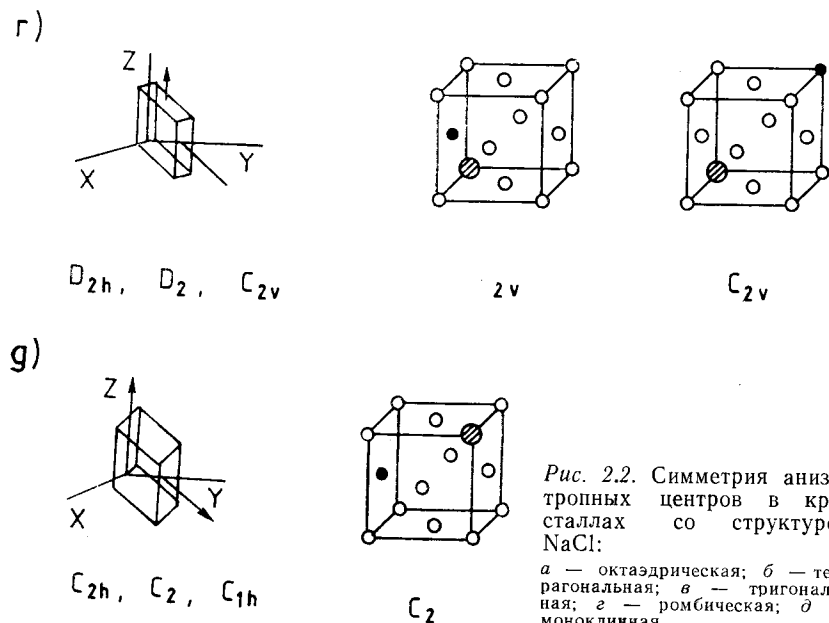
— возникновение нецентральных ионов при изовалентном изоморфном замещении катионов.

В кристаллической структуре  $MgO$  возможны два положения катионной вакансии, компенсирующей избыточный заряд примесного иона (см. рис. 2.1). Вакансия  $[V_{Mg}^{2-}]$ , расположенная рядом с  $3d$ -ионом в направлении  $\langle 100 \rangle$ , понижает локальную симметрию этого иона от октаэдрической  $O_h$  до тетрагональной  $C_{4v}$ , а вакансия  $[V_{Mg}^{2-}]$  в направлении  $\langle 110 \rangle$  понижает локальную симметрию  $3d$ -иона до ромбической  $D_2$  (рис. 2.2). Необходимо отметить, что есть несколько возможностей выбора системы осей центра ромбической симметрии относительно кристаллографических направлений в кристаллической структуре  $MgO$ , чем обусловлено различие вычисленных параметров спин-гамильтониана такого центра. Поэтому для центра ромбической симметрии всегда необходимо указывать, в каком направлении были выбраны оси, а для возможности сравнения параметров спин-гамильтониана целесообразно привести их к одной системе осей [227].

При изовалентном изоморфном замещении в оксидах ЩЗМ катионов с большим ионным радиусом, чем радиус замещающего их иона переходного металла, возникают нецентральные ионы. Обзор результатов исследований нецентральных ионов переходных металлов группы железа в оксидах ЩЗМ приведен в [330].



Вырожденные состояния ионов в кристаллах неустойчивы даже в случае кубической локальной симметрии (эффект Яна—Теллера). Существуют статический и динамический эффекты Яна—Теллера. Статический эффект Яна—Теллера заключается в неустойчивости электронной конфигурации иона в его основном состоянии, вследствие чего понижается его локальная симметрия. Локальная симметрия ионов, имеющих основным



состоянием уровень  $E$ , в результате статического эффекта Яна—Теллера понижается от октаэдрической до тетрагональной, а локальная симметрия ионов, основным состоянием которых является уровень  $T$ , понижается от октаэдрической до тетрагональной и (или) тригональной [23]. Наиболее сильно статический эффект Яна—Теллера проявляется для ионов с основным состоянием  $E$ . В оксидах ШЗМ такими являются ионы  $Cu^{2+}$  (основное состояние  $^2E$ ) и  $Mn^{3+}$  (основное состояние  $^5E$ ).

Динамический эффект Яна—Теллера заключается в неустойчивости электронной конфигурации иона в возбужденном состоянии. Расщепление возбужденного состояния иона приводит к тому, что в спектре его оптического поглощения вместо одной полосы появляются две, соответствующие переходам на два расщепленных уровня. Динамический эффект Яна—Теллера проявляется в спектре поглощения ионов  $Fe^{2+}$  в монокристалле  $MgO$ . Полоса поглощения, обусловленная электронным переходом  $^5T_{2g}(D) \rightarrow ^5E_g(D)$  в ионе  $Fe^{2+}$ , расщеплена на две полосы.

Определение различных центров локальной симметрии и их идентификация методом ЭПР в кристаллической структуре типа NaCl достаточно подробно рассмотрены в [108]. Основные типы локальной симметрии анизотропных центров, которые могут реализоваться в кубических кристаллах, приведены на рис. 2.2.

Рассмотрим локальную симметрию центров, наблюдаемых в оксидах ШЗМ методами ЭПР и оптической спектроскопии.

Для центров кубической симметрии спин-гамильтониан удобно записать в виде [108]

$$\mathbf{H} = g\beta \mathbf{BS} = g\beta (B_x S_x + B_y S_y + B_z S_z). \quad (2.6)$$

В частности, при  $B \parallel z$  ( $B = B_z$ )  $\mathbf{H} = g\beta B_z S_z$ . Отсюда, решая секулярное уравнение, получаем уровни энергии иона

$$\varepsilon_1 = +1/2 g\beta B; \quad \varepsilon_2 = -1/2 g\beta B. \quad (2.7)$$

Энергетическая структура и спектр ЭПР трехуровневых центров в кубическом кристаллическом поле описываются уравнением (2.6), но с эффективным спином  $S=1$ , начальное расщепление отсутствует, а в магнитном поле разность энергий соседних уровней удовлетворяет простому условию

$$\Delta \varepsilon_{ij} = g\beta B. \quad (2.8)$$

Обычно наблюдается одна изотропная линия ЭПР, соответствующая двум совпадающим разрешенным переходам между соседними уровнями триплета:  $(M_S = -1) \longleftrightarrow (M_S = 0)$  и  $(M_S = 0) \longleftrightarrow (M_S = 1)$ . При повышенной мощности поля сверхвысоких частот на фоне широкой линии ЭПР наблюдается узкая резонансная линия (с тем же значением эффективного  $g$ -фактора), соответствующая двухквантовому переходу  $(M_S = -1) \longleftrightarrow (M_S = 1)$ .

Основной мультиплет (квартет) для примесных центров с эффективным спином  $S=3/2$  также не расщепляется кубическим кристаллическим полем. В магнитном поле вырождение снимается полностью; при этом разность энергий соседних уровней  $\Delta \varepsilon_{ij}$  пропорциональна магнитному полю  $B$ . В большинстве случаев  $\Delta \varepsilon_{ij}$  не зависит от ориентации кристалла и трем разрешенным переходам ( $\Delta M_S = 1$ ) соответствует одна изотропная линия резонансного поглощения. Спектр ЭПР такого типа характерен для  $3d^3$ -ионов в октаэдрической локальной симметрии (основное состояние  $^4A_{2g}$ ):  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ .

### 2.3.2. Ионы титана

Методом ЭПР в оксидах ШЗМ обнаружены ионы титана в состояниях  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ . Ионы  $\text{Ti}^{3+}$  в  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  имеют тетрагональную локальную симметрию (табл. 2.4) [227]. В  $\text{MgO}$ , легированном титаном, наблюдали также ионы  $\text{Ti}^{3+}$  ромбической симметрии при температуре ниже 20 К [199]. При изучении  $\text{CaO}$ , легированного титаном (0,1%), соответствующий центр ромбической симметрии не был обнаружен [321].

После освещения ртутной лампой высокого давления кри-

Таблица 2.4

Параметры спектров ЭПР ионов  $\text{Ti}^{3+}$  в  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  [227]

| Кристалл     | Симметрия      | $T, \text{K}$ | $g$ -Фактор                          | $A \cdot 10^{-4}, \text{cm}^{-1}$ |
|--------------|----------------|---------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| $\text{MgO}$ | Тетрагональная | 77            | $g_{\parallel} = 1,95304 \pm 0,0010$ | $A_{\parallel} = 26,8 \pm 0,2$    |
|              |                |               | $g_{\perp} = 1,89878 \pm 0,00010$    | $A_{\perp} = 10,0 \pm 0,5$        |
| $\text{CaO}$ | Тетрагональная | 77            | $g_{\parallel} = 1,9427 \pm 0,0001$  | $A_{\parallel} = 27,4 \pm 0,1$    |
|              |                |               | $g_{\perp} = 1,9380 \pm 0,0001$      | $A_{\perp} = 9,9 \pm 1,5$         |
| $\text{MgO}$ | Ромбическая    | 20            | $g_x = 1,8487 \pm 0,0007$            | $A_z = 12,5$                      |
|              |                |               | $g_y = 1,9464 \pm 0,0007$            |                                   |
|              |                |               | $g_z = 1,7670 \pm 0,0007$            |                                   |

сталлов  $\text{CaO}$ , окрашенных электролитически во время роста, наблюдали спектры ЭПР  $\text{Ti}^{3+}$  кубической симметрии с  $g = 1,9866 \pm 0,005$  [321].

Оптические свойства ионов титана в оксидах ШЗМ нам не известны.

### 2.3.3. Ионы ванадия

Ионы ванадия в  $\text{MgO}$  находятся в состояниях  $\text{V}^{3+}$  и  $\text{V}^{2+}$ . Разделить спектры оптического поглощения для  $\text{V}^{3+}$  и  $\text{V}^{2+}$  невозможно (рис. 2.3 и 2.4), так как они близки (имеются три разрешенных по спину перехода) и ион  $\text{V}^{2+}$  входит в  $\text{MgO}$  в незначительных количествах. Чтобы увеличить концентрацию  $\text{V}^{2+}$ , кристаллы  $\text{MgO}$ , легированные ванадием, отжигают в потоке  $\text{H}_2$  при температуре приблизительно 1500 К в течение 8—12 ч, что увеличивает концентрацию  $\text{V}^{2+}$  на два порядка [314].

Ион  $\text{V}^{2+}$  имеет электронную конфигурацию  $3d^3$ . Основным состоянием этой конфигурации в поле октаэдрической симметрии  $O_h$  является  $^4A_{2g}(F)$ , а первым возбужденным состоянием —  $^2E_g(D)$  (см. диаграмму энергетических уровней на рис. 2.4). Электронный переход  $^4A_{2g}(F) \rightarrow ^2E_g(D)$  запрещен как по четности, так и по спину, но, так как он является магнитным дипольным, наблюдается люминесценция иона  $\text{V}^{2+}$  в  $\text{MgO}$ . Энергия этого перехода не зависит от силы кристаллического поля, поэтому линия, связанная с ним, узкая. С использованием бесфононной  $R$ -линии люминесценции ( $11500 \text{ cm}^{-1}$ ) были измерены спектры возбуждения  $\text{V}^{2+}$  в  $\text{MgO}$  (рис. 2.5) [314, 315, 321]. Это позволило уточнить схему энергетических уровней  $\text{V}^{2+}$  в  $\text{MgO}$  (табл. 2.5).

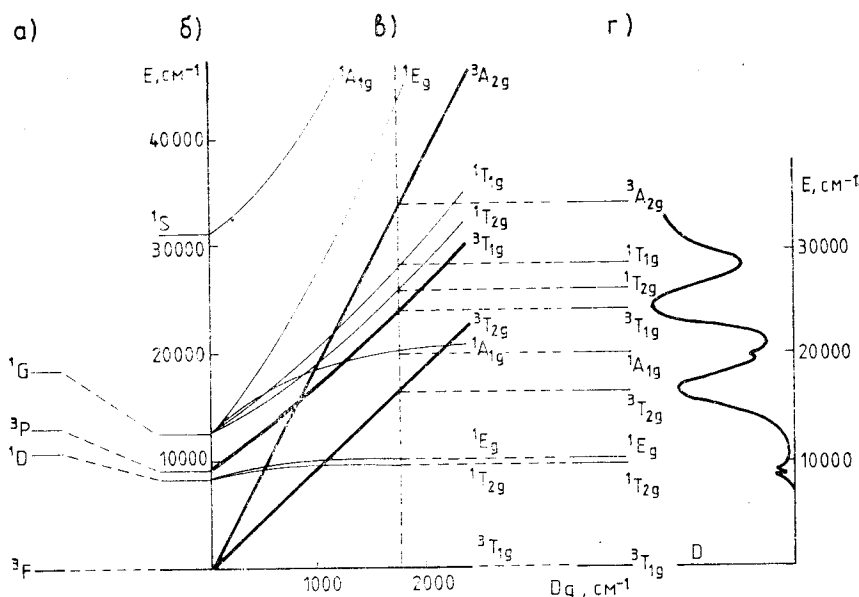


Рис. 2.3. Диаграмма расщепления энергетических уровней ионов с электронной конфигурацией  $3d^2$  ( $Ti^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ) в кристаллическом поле октаэдрической симметрии [317]:

а — термы свободного иона  $V^{3+}$ ; б — расщепление термов в октаэдрическом поле в зависимости от параметра кристаллического поля  $Dq$ ; в — уровни иона  $V^{3+}$  в  $MgO$ ; г — спектр поглощения ионов  $V^{3+}$  в  $MgO$  [315]

Расчет энергетического спектра и параметров кристаллического поля  $V^{2+}$  в  $MgO$  был проведен без учета спин-орбитального и межконфигурационного взаимодействий [314], с учетом межконфигурационного взаимодействия и с введением поправки Трисса  $\alpha L(L+1)$  [135], а также с учетом спин-орбитального взаимодействия  $\xi = 136 \text{ см}^{-1}$  [331] (для свободного иона  $V^{2+}$   $\xi = 167 \text{ см}^{-1}$ ).

Было показано, что электронный переход  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$  является магнитным дипольным [331]. Установлены две бесфоновые линии, полуширина которых увеличивается от  $20 \text{ см}^{-1}$  при температуре  $20 \text{ К}$  до  $28 \text{ см}^{-1}$  при температуре  $77 \text{ К}$ . Расстояние между этими бесфоновыми линиями не зависит от температуры вплоть до  $112 \text{ К}$ , при которой они сливаются. Наличие этих двух линий объясняется динамическим эффектом Яна—Теллера [314, 331] или спин-орбитальным взаимодействием [331]. Спин-орбитальное взаимодействие, эффект Яна—Теллера, а также безызлучательные переходы влияют на форму бесфоновых линий [314, 331].

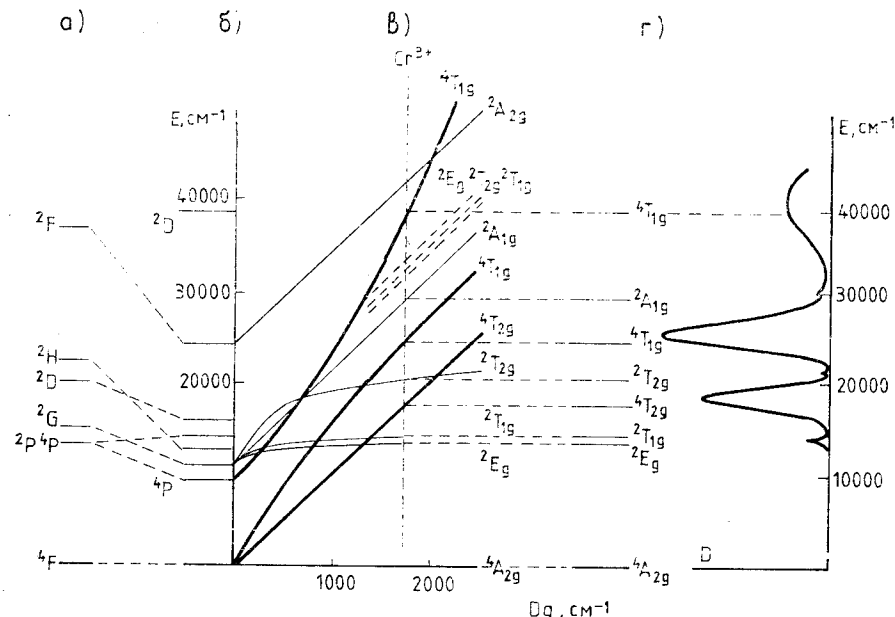


Рис. 2.4. Диаграмма расщепления энергетических уровней ионов с электронной конфигурацией  $3d^3$  ( $V^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ) в кристаллическом поле октаэдрической симметрии [317]:

а — термы свободного иона  $Cr^{3+}$ ; б — расщепление термов в октаэдрическом поле в зависимости от параметра кристаллического поля  $Dq$ ; в — уровни иона  $Cr^{3+}$  в  $MgO$ ; г — спектр поглощения ионов  $Cr^{3+}$  в  $MgO$

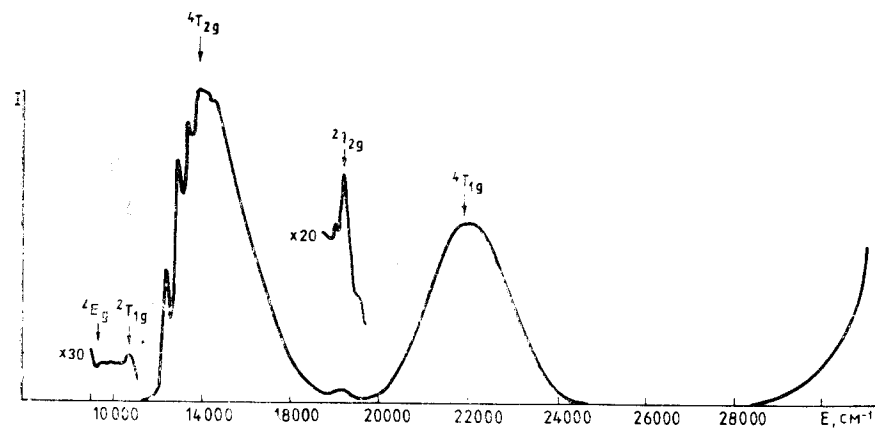


Рис. 2.5. Спектр возбуждения  $R$ -линии люминесценции ( $11498 \text{ см}^{-1}$ ) ионов  $V^{2+}$  в  $MgO$  при  $77 \text{ К}$  [315]

Энергия электронных переходов и параметры кристаллического поля

| Метод       | Переход с ${}^4A_{2g}(F)$ на |                 |                 |                 |                 |                 |
|-------------|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|             | ${}^2E_g(D)$                 | ${}^2T_{1g}(G)$ | ${}^4T_{2g}(F)$ | ${}^2T_{2g}(D)$ | ${}^4T_{1g}(F)$ | ${}^4T_{1g}(P)$ |
| Эксперимент | 11 502                       | 11 860          | 14 000          | 17 040          | 19 900          | 30 000          |
| Теория      | 11 647                       | 12 088          | 14 486          | 17 201          | 19 400          | 29 919          |
|             | 11 498,6                     | (11 860)        | 13 200          | (16 760)        | 19 900          | 30 000          |

Таблица 2.6

Параметры спектров ЭПР ионов переходных металлов с электронной конфигурацией  $3d^3$  в оксидах щелочно-земельных металлов [227]

| Ион        | Кри-<br>сталл | Симметрия           | T, К | g-Фактор                                    | $A \cdot 10^{-4}$ , см $^{-1}$             | $D \cdot 10^{-4}$ , см $^{-1}$            | $E \cdot 10^{-4}$ , см $^{-1}$ |
|------------|---------------|---------------------|------|---------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------|
| Ti $^{3+}$ | MgO           | Кубическая          | 77   | 1,9925                                      | 10,8                                       |                                           |                                |
| V $^{2+}$  | MgO           | "                   | 290  | 1,9800                                      | 74,3                                       |                                           |                                |
| V $^{2+}$  | CaO           | "                   | 77   | 1,9683                                      | 76,15                                      |                                           |                                |
| V $^{2+}$  | SrO           | "                   | 77   | 1,9592                                      | 79,7                                       |                                           |                                |
| Cr $^{3+}$ | MgO           | "                   | 290  | 1,9800                                      | 16,0                                       |                                           |                                |
| Cr $^{3+}$ | CaO           | "                   | 77   | 1,9732                                      | 17,0                                       |                                           |                                |
| Cr $^{3+}$ | SrO           | "                   | 77   | 1,9663                                      |                                            |                                           |                                |
| Cr $^{3+}$ | SrO           | "                   | 4,2  | 1,9686                                      | 17,3                                       |                                           |                                |
| Mn $^{4+}$ | MgO           | "                   | 290  | 1,9942                                      | 70,8                                       |                                           |                                |
| Mn $^{4+}$ | CaO           | "                   | 77   | 1,9924                                      |                                            |                                           |                                |
| Cr $^{3+}$ | MgO           | Тетраго-<br>нальная | 77   | $g_{  } = 1,97854$<br>$g_{\perp} = 1,98171$ | 16,2                                       | 819,2                                     |                                |
| Cr $^{3+}$ | CaO           | "                   | 77   | $g_{  } = 1,9697$<br>$g_{\perp} = 1,9751$   |                                            | 1300,6                                    |                                |
| Mn $^{4+}$ | MgO           | "                   | 90   | $g_{  } = 1,9931$<br>$g_{\perp} = 1,9940$   | -71,1<br>-70,6                             | -528,7                                    |                                |
| V $^{2+}$  | MgO           | Ромбиче-<br>ская    | 290  | 1,9910                                      | 72,0                                       | $\pm 0,0281$<br>0,0580                    | $\pm 0,1119$<br>$\pm 0,1126$   |
| Cr $^{3+}$ | MgO           | "                   | 290  | 1,9800                                      | $\pm 0,0339$<br>$\pm 0,031$<br>$\pm 0,026$ | $\pm 0,2511$<br>$\pm 0,22$<br>$\pm 0,226$ |                                |

В преднамеренно неактивированных кристаллах оксидов ЩЗМ наблюдаются спектры ЭПР  $V^{2+}$  только кубической симметрии (табл. 2.6) [227]. В легированных ванадием кристаллах MgO наблюдался спектр ЭПР  $V^{2+}$  ромбической симметрии [194].

Таблица 2.5

ионов  $V^{2+}$  в MgO (см $^{-1}$ )

| Параметры кристаллического поля |     |      |          | Литературный<br>источник |
|---------------------------------|-----|------|----------|--------------------------|
| $Dq$                            | $B$ | $C$  | $\alpha$ |                          |
| 1320                            | 550 | 4555 | —        | [314]                    |
| 1449                            | 523 | 2400 | 60       | [135]                    |
| —                               | —   | —    | —        | [314]                    |

## 2.3.4. Ионы хрома

Измерения оптических спектров и спектров ЭПР показывают, что в MgO примесные ионы хрома замещают ионы  $Mg^{2+}$  в октаэдрических узлах решетки и находятся в состоянии  $Cr^{3+}$ . При внедрении в MgO иона  $Cr^{3+}$  его избыточный заряд компенсируется вакансией  $[V_{Mg}^{2-}]$ , которая может располагаться рядом с  $Cr^{3+}$ , при этом образуются сложные центры  $Cr^{3+} - [V_{Mg}^{2-}]$ . Как уже отмечалось, в кристаллической структуре MgO возможны два положения катионной вакансии, компенсирующей избыточный заряд. Вакансия  $[V_{Mg}^{2-}]$ , расположенная в направ-

Таблица 2.7

Положение и идентификация бесфононных линий люминесценции  $Cr^{3+}$  в MgO, обусловленных электронным переходом  ${}^2E_g(D) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$  при температуре 80 К

| $\lambda$ , нм | Идентификация              |                                                       |
|----------------|----------------------------|-------------------------------------------------------|
| 698,1 (R)      | $Cr^{3+}$                  |                                                       |
| 698,4 (T3')    | 702,9 (T3)                 | $Cr^{3+} - O^{2-} - [V_{Mg}^{2-}] - O^{2-} - Ga^{3+}$ |
| 698,8 (T2')    | 703,5 (T2)                 | $Cr^{3+} - O^{2-} - [V_{Mg}^{2-}] - O^{2-} - Al^{3+}$ |
|                |                            | $Cr^{3+} - O^{2-} - [V_{Mg}^{2-}] - O^{2-} - Cr^{3+}$ |
| 699,2 (T1')    | 703,8 (T1)                 | $Cr^{3+} - O^{2-} - [V_{Mg}^{2-}] - O^{2-} - Mg^{2+}$ |
| 698,1—698,7*   |                            | $Cr^{3+} - O^{2-} - Cr^{3+}$                          |
| 699,6          | Нет надежной идентификации |                                                       |
| 703,1          |                            |                                                       |
| 704,4          |                            |                                                       |
| 708,6          |                            |                                                       |

\* Линии люминесценции для этого центра, находящиеся в указанном интервале, наблюдались при помощи селективного лазерного возбуждения [139].

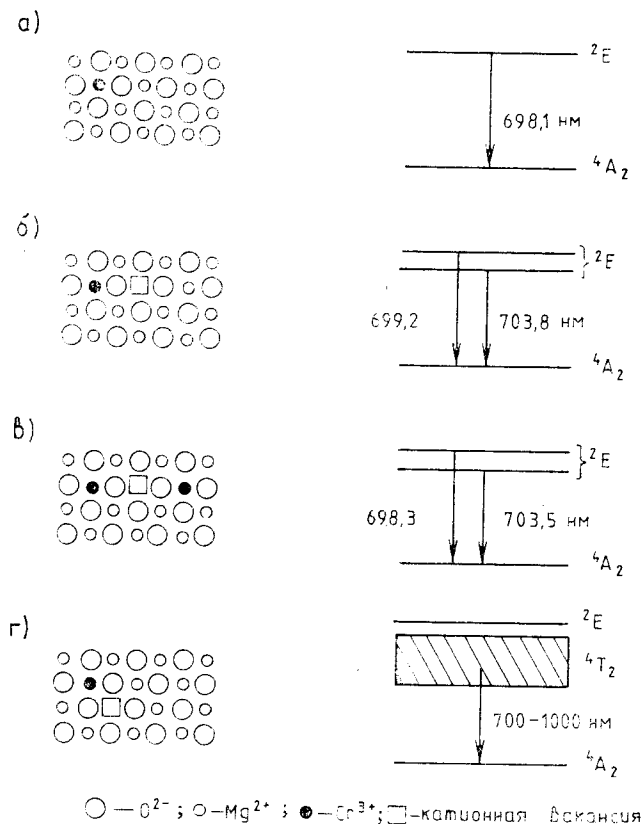
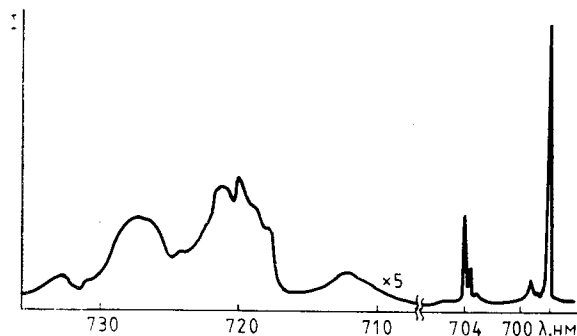


Рис. 2.6. Локальная симметрия примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в плоскости (100) монокристалла  $\text{MgO}$ :

а — октаэдрическая; б — тетрагональная ( $\text{Cr}^{3+}$  — □ в направлении  $\langle 100 \rangle$ ); в — тетрагональная ( $\text{Cr}^{3+}$  — □ —  $\text{Cr}^{3+}$  в направлении  $\langle 100 \rangle$ ); г — ромбическая ( $\text{Cr}^{3+}$  — □ в направлении  $\langle 110 \rangle$ ). Справа показаны характеристики люминесценции

лении  $\langle 100 \rangle$ , понижает локальную симметрию кристаллического поля от октаэдрической  $O_h$  до тетрагональной  $C_{4v}$  и расщепляет основное состояние  ${}^4A_{2g}(F)$  иона  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{MgO}$  на два уровня, разность энергий которых составляет  $0,16 \text{ см}^{-1}$  [333]. Вакансия  $[V_{\text{Mg}}^{2-}]$ , расположенная в направлении  $\langle 110 \rangle$ , создает поле окружения иона  $\text{Cr}^{3+}$  ромбической симметрии, которое вызывает расщепление энергетического уровня  ${}^4A_{2g}(F)$  на два уровня, разность энергий которых составляет  $0,8 \text{ см}^{-1}$  [333]. Понижение локальной симметрии вызывает также расщепление возбужденного состояния  ${}^2E_g(D)$  ( $\Delta E \sim 100 \text{ см}^{-1}$ ).

Рис. 2.7. Спектр люминесценции ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{MgO}$



Расщепление основного состояния  ${}^4A_{2g}(F)$  наблюдается в спектрах ЭПР, а расщепление возбужденного состояния  ${}^2E_g(D)$  — в спектрах люминесценции хромсодержащих центров. Сложные центры, содержащие ионы  $\text{Cr}^{3+}$  различной локальной симметрии, показаны на рис. 2.6.

Симметрия сложных  $\text{Cr}^{3+}$ -центров, ответственных за бесфоновые линии люминесценции электронного перехода  ${}^2E_g(D) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ , установлена по расщеплению линий при одноосном сжатии [233, 256], по измерениям степени поляризации люминесценции [298], а также по корреляции ее интенсивности с интенсивностью соответствующих спектров ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  [202] (табл. 2.7).

Применение фазочувствительного метода детектирования люминесценции в сочетании с измерением поляризации поглощения и люминесценции позволило установить [229], что центрам  $\text{Cr}^{3+}$  ромбической симметрии соответствует широкая полоса ( $\lambda = 700\text{—}1000 \text{ нм}$ ) быстрой ( $\tau \approx 35 \text{ мксек}$  по сравнению с  $\tau = 10 \text{ мсек}$  для центров октаэдрической и тетрагональной симметрии) люминесценции, связанной с переходом с уровня  ${}^4T_{2g}(F)$ , который для этих центров находится ниже, чем уровень  ${}^2E_g(D)$ , на основной уровень  ${}^4A_{2g}(F)$ .

На рис. 2.7 приведен спектр люминесценции  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{MgO}$  для электронного перехода в области бесфоновых линий. Кроме  $R$ -линии, которая обусловлена одиночными ионами  $\text{Cr}^{3+}$  октаэдрической локальной симметрии  $O_h$ , в спектре наблюдается ряд «спутанных» линий. Эти линии связаны с ионами  $\text{Cr}^{3+}$  тетрагональной симметрии.

### 2.3.5. Ионы марганца

В оксидах ЩЗМ оптические спектры и спектры ЭПР наблюдались для ионов марганца в состояниях  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Ион  $\text{Mn}^{2+}$  имеет электронную конфигурацию  $3d^5$ . Энергетические уровни

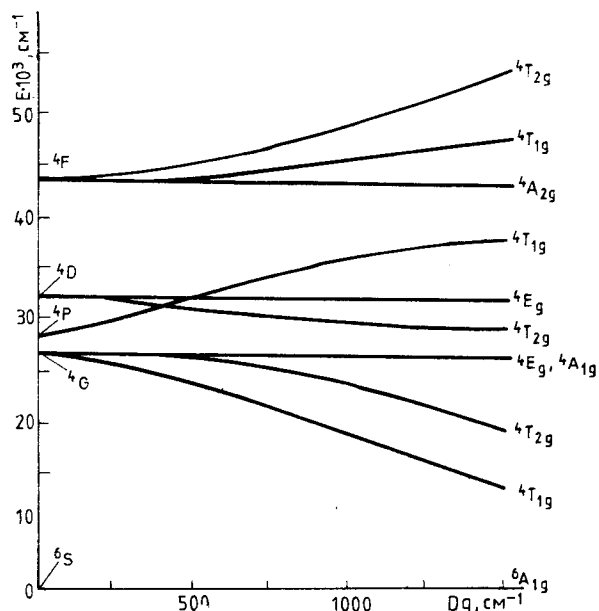


Рис. 2.8. Диаграмма расщепления энергетических уровней ионов с конфигурацией  $3d^5$  ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) в кубическом кристаллическом поле октаэдрической симметрии

для свободного иона  $Mn^{2+}$  и диаграмма их расщепления приведены на рис. 2.8. Как видно из диаграммы, все электронные переходы для этой конфигурации запрещены как по четности, так и по спину, поэтому оптические спектры поглощения  $Mn^{2+}$  в кристаллах наблюдаются редко и работ, посвященных исследованию оптических свойств  $Mn^{2+}$  в оксидах ШЗМ, практически нет. Для наблюдения спектра поглощения  $Mn^{2+}$  в  $MgO$  использовалась модуляционная спектроскопия [251]. Был выполнен расчет энергетических уровней  $Mn^{2+}$  в  $MgO$  [203]. Сравнение результатов теоретических расчетов и экспериментально полученных энергетических уровней  $Mn^{2+}$  в  $MgO$  проведено в табл. 2.8.

Ионы  $Mn^{4+}$  в  $MgO$  входят только при одновременном легировании ионами лития и марганца (5%  $Li_2CO_3$  и 0,1—1%  $MnCl_2$ ) [214, 223]. Параметры спин-гамильтониана для иона  $Mn^{4+}$  в  $MgO$  и  $CaO$  см. в табл. 2.6. Установлено, что ионы  $Mn^{4+}$  в  $MgO$  имеют как кубическую, так и тетрагональную симметрию [223].

Для компенсации заряда в  $\text{MgO}:\text{Mn}^{4+}-\text{Li}^+$  могут образо-

Таблица 2.8

Энергия  $d-d$ -переходов  $Mn^{2+}$  в  $MgO$  (см $^{-1}$ )

| Переход с<br>$\epsilon_{A_{1g}}(S)$ на | Эксперимент [251] | Расчет [203] |
|----------------------------------------|-------------------|--------------|
| ${}^4T_{1g}(P)$                        | 33 220            | 33 075       |
| ${}^4E_g(D)$                           | 28 100            | 27 960       |
| ${}^4T_{2g}(D)$                        | 25 700            | 25 658       |
| ${}^4A_{1g}{}^4E_g(G)$                 | 23 500            | 23 219       |
| ${}^4T_{2g}(G)$                        | —                 | 17 166       |
| ${}^4T_{1g}(G)$                        | —                 | 11 965       |

вываться следующие сложные центры:  $\text{Mn}^{4+}-[\text{V}_{\text{Mg}}^{2-}]$ ,  $\text{Mn}^{4+}-\text{Li}^+$  или  $\text{Mn}^{4+}+2\text{Li}^+$  [214]. В спектре люминесценции монокристалла  $\text{MgO}:\text{Mn}^{4+}-\text{Li}^+$  наблюдаются линии при 653,3 и 659,3 нм (рис. 2.9), их полуширина при температуре 90 К равна 0,16 и 0,3 нм соответственно. Эти линии отнесены к электронному переходу  ${}^2E_g(D) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ . Наблюдается также структура, обусловленная электрон-фононным взаимодействием [214]. На основе сравнения спектров люминесценции ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , имеющих одинаковую электронную конфигурацию  $3d^3$ , была предложена модель тетрагонального центра —  $\text{Mn}^{4+}-[\text{V}_{\text{Mg}}^{2-}]$  вдоль направления  $\langle 100 \rangle$  [214]. Расщепление уровня  ${}^2E_g(D)$  для  $\text{Mn}^{4+}$  равно  $140 \text{ см}^{-1}$  и близко к таковому для  $\text{Cr}^{3+}$  (см. табл. 2.7).

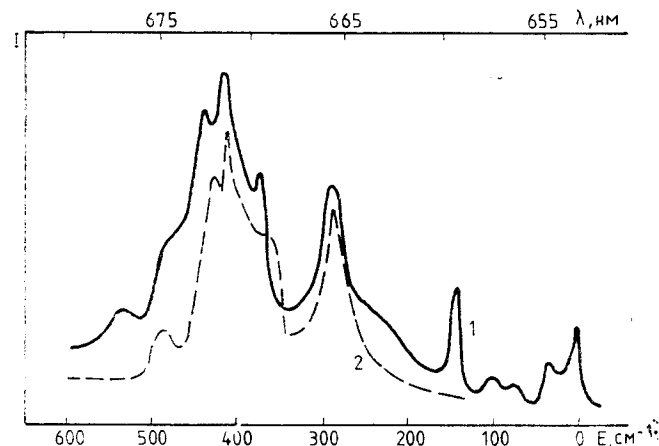


Рис. 2.9. Спектр люминесценции ионов  $Mn^{4+}$  в  $MgO$  в области электронного перехода  ${}^2E_g(D) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$  (1) и фоновый спектр  $MgO$  (2) при 90 К [214]

## 2.3.6. Ионы железа

Оптические спектры и спектры ЭПР ионов железа в MgO интенсивно исследуются. Выяснено влияние термохимической обработки, ультрафиолетового и рентгеновского излучения на валентное состояние ионов железа. Методом ЭПР показано, что в MgO ионы железа могут быть в состояниях  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  [173, 181, 261, 264, 318].

В монокристаллах MgO ионы  $\text{Fe}^{3+}$  могут иметь различную локальную симметрию. При исследовании ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в MgO методом ЭПР была установлена октаэдрическая симметрия и наблюдалось изотропное поведение перехода  $|\frac{1}{2}\rangle \rightarrow |-\frac{1}{2}\rangle$  [261]. Была обнаружена также незначительная анизотропия этого перехода [318]. Ширина линии перехода  $|\frac{1}{2}\rangle \rightarrow |-\frac{1}{2}\rangle$   $\Delta H \approx 0,5-0,6$  Гс при температуре 77 К и при направлении магнитного поля, параллельном  $\langle 100 \rangle$ , не зависит от концентрации железа [318]. Однако ширина ее, рассчитанная по теории дипольного уширения, на порядок меньше [49]. Число изолированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в MgO, имеющих октаэдрическую симметрию, небольшое и уменьшается с увеличением общей концентрации железа. После отжига в кислороде при температуре 1400 °C в течение 24 ч число изолированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  увеличивается.

С использованием метода магнитного кругового дихроизма и метода ЭПР было проведено тщательное исследование спин-решеточной релаксации для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в MgO [320]. Сравнением теоретических расчетов для дипольных и квадрупольных переходов с экспериментальными данными было установлено, что спин-решеточные релаксационные процессы в основном состоянии  $\text{Fe}^{3+}$  в MgO имеют квадрупольный характер [320]. Наблюдались следующие запрещенные переходы:

$$\begin{aligned} |-\frac{1}{2}\rangle &\leftrightarrow |\frac{3}{2}\rangle; \quad |-\frac{5}{2}\rangle \leftrightarrow |\frac{3}{2}\rangle; \\ |-\frac{3}{2}\rangle &\leftrightarrow |\frac{5}{2}\rangle; \quad |-\frac{3}{2}\rangle \leftrightarrow |\frac{1}{2}\rangle. \end{aligned}$$

Существует другая интерпретация появления в спектрах ЭПР запрещенных переходов для  $\text{Fe}^{3+}$  [91]. Утверждается, что рядом с  $\text{Fe}^{3+}$  расположен межузельный ион кислорода. Однако присутствие рядом с  $\text{Fe}^{3+}$  межузельного иона кислорода должно привести не к запрещенным переходам в спектре ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  октаэдрической симметрии, а к появлению спектра ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  пониженной локальной симметрии. Так, наблюдался спектр

ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в MgO тетрагональной симметрии со следующими параметрами спин-гамильтониана [228]:  $g_{\parallel} = 2,0026$ ;  $g_{\perp} = 2,0037$ ;  $D = 0,470$  см<sup>-1</sup>. Предложенная модель иона  $\text{Fe}^{3+}$  тетрагональной симметрии ( $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-[\text{V}_{\text{Mg}}^{2-}]$ ) в направлении  $\langle 100 \rangle$  подобна тетрагональному центру  $\text{Cr}^{3+}$  в MgO. Были высказаны некоторые сомнения в достоверности вышеуказанной модели [174]. Одним из аргументов является то, что соотношение параметров  $D$  для двух вышеуказанных центров  $D_{\text{Fe}^{3+}}/D_{\text{Cr}^{3+}} = 5,7$ , а должно быть 0,87 [174]. При исследовании зависимости спектров ЭПР тетрагональных и ромбических  $\text{Fe}^{3+}$ -центров в MgO от концентрации в нем железа и от температуры был сделан вывод о том, что эти спектры возникают от различных состояний одного и того же центра [174]. Аргументы, высказанные в пользу этого утверждения, не убедительны, но ясно, что  $\text{Fe}^{3+}$ -центры в MgO тетрагональной и ромбической симметрии имеют более сложную структуру, чем указывалось ранее [228].

В спектрах поглощения практически всех кристаллов MgO имеются две широкие полосы с максимумами 217 и 288 нм [312]. На основе исследований зависимости коэффициента поглощения этих полос от общей концентрации железа в монокристалле MgO они были отнесены к электронным переходам с переносом заряда от иона  $\text{O}^{2-}$  к иону  $\text{Fe}^{3+}$  [185]. Позднее при одновременных измерениях спектров магнитного кругового дихроизма и спектров ЭПР было убедительно показано, что полоса поглощения 288 нм вызвана переходом с переносом заряда иона  $\text{Fe}^{3+}$  октаэдрической симметрии и имеет силу осциллятора  $f \approx 0,1$  [277]. Большая сила осциллятора этих полос используется для определения концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в монокристаллах MgO [311].

Ион  $\text{Fe}^{2+}$  имеет электронную конфигурацию  $3d^6$ . В кубическом кристаллическом поле его основное состояние  $^5D$  расщепляется на орбитальный триплет  $^5T_{2g}(D)$  и орбитальный дублет  $^5E_g(D)$ . Электронный переход  $^5T_{2g}(D) \rightarrow ^5E_g(D)$  в ионе  $\text{Fe}^{2+}$  октаэдрической симметрии создает полосу поглощения 10 000—11 000 см<sup>-1</sup> [221, 241]. В оптическом спектре поглощения иона  $\text{Fe}^{2+}$  в монокристалле MgO даже при комнатной температуре наблюдаются две широкие полосы поглощения с максимумами 10 200 и 12 000 см<sup>-1</sup>, соответствующие электронному переходу  $^5T_{2g}(D) \rightarrow ^5E_g(D)$ . Возбужденное состояние  $^5E_g(D)$  иона  $\text{Fe}^{2+}$  в этом случае расщеплено динамическим эффектом Яна—Теллера на два уровня, разность энергий которых 1800 см<sup>-1</sup>.

Было исследовано поглощение ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в MgO при температуре 10 и 298 К с различной концентрацией железа (0,0318; 0,115; 0,225; 1,28%). Концентрация железа определялась мето-

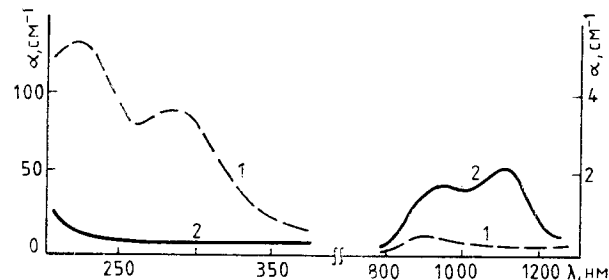


Рис. 2.10. Спектр оптического поглощения ионов железа в MgO до отжига в вакууме (1) и после него (2)

дом атомной спектроскопии. В спектрах поглощения MgO при всех концентрациях железа наблюдались две широкие полосы поглощения с максимумами 10 200 и 12 000 см<sup>-1</sup>, что хорошо согласуется с данными работы [342]. При температуре 10 К в спектрах поглощения иона Fe<sup>2+</sup> появляются два узких пика с максимумами 9350 и 9510 см<sup>-1</sup>, а также небольшая структура широкой полосы 10 200 см<sup>-1</sup> [221]. Наблюдался также пик с максимумом 10 300 см<sup>-1</sup>, который был отнесен к переносу заряда между ионами Fe<sup>2+</sup>→Fe<sup>3+</sup> [221].

При отжиге кристалла MgO в водороде в течение 6 ч при 1500 °С полоса с максимумом 10 300 см<sup>-1</sup> уменьшается, в то время как узкие пики 9350 и 9510 см<sup>-1</sup>, а также широкие полосы 10 200 и 12 000 см<sup>-1</sup> увеличиваются, причем интенсивность узких пиков первой широкой полосы увеличивается линейно с концентрацией железа.

Силы осцилляторов определялись по формуле Смакулы и Декстера. При температуре 10 К для широкой полосы 10 200 см<sup>-1</sup> сила осциллятора  $f=5 \cdot 10^{-5}$ , для 12 000 см<sup>-1</sup>  $f=3 \cdot 10^{-5}$ , для узкого пика 9350 см<sup>-1</sup>  $f=1 \cdot 10^{-7}$ , для 9510 см<sup>-1</sup>  $f=2 \cdot 10^{-7}$ . При увеличении температуры пики 9350 и 9510 см<sup>-1</sup> уширяются, и при температуре 90 К их интенсивность уменьшается в 5 раз. При этой температуре наблюдается полоса 9245 см<sup>-1</sup>, которая отстоит от полосы 9350 на 105 см<sup>-1</sup>, что хорошо согласуется с данными работы [342], где было установлено, что основной уровень  ${}^5T_{2g}(D)$  расщепляется спин-орбитальным взаимодействием на два уровня —  $T({}^5T_{2g})$  и  $E({}^5T_{2g})$ , энергетическое расстояние между которыми составляет 105 см<sup>-1</sup>. Пик 9350 см<sup>-1</sup> очень узкий, его полуширина равна 5 см<sup>-1</sup>, пик 9510 см<sup>-1</sup> несколько шире, его полуширина равна 35 см<sup>-1</sup>. Структура полос 9350 см сильно зависит от концентрации железа в MgO [221, 342]. Эффектом Зеемана доказано, что полоса 9350 см<sup>-1</sup> обусловлена магнитным дипольным переходом

$T({}^5T_{2g}) \rightarrow {}^5E_g(D)$ , а полоса 9510 см<sup>-1</sup> — электрон-фононным взаимодействием [268].

Ионы железа в зависимости от режима и атмосферы термической обработки монокристалла MgO могут находиться в валентных состояниях Fe<sup>2+</sup> или Fe<sup>3+</sup>. Когда кристалл нагревают в кислороде, почти все ионы Fe<sup>2+</sup> превращаются в Fe<sup>3+</sup>, а при нагреве в вакууме или водороде — наоборот. Соответственно спектр поглощения железа зависит от режима и атмосферы термической обработки монокристаллов MgO (рис. 2.10). Спектр поглощения монокристаллов MgO, легированных железом, зависит также от концентрации в них железа. После отжига монокристаллов MgO, легированных железом, в кислороде или на воздухе спектр поглощения состоит из двух полос — 217 и 288 нм, а при концентрации железа больше 0,2% в спектре поглощения появляются дополнительные полосы 398, 460, 740 нм, обусловленные запрещенными по спину переходами в ионе Fe<sup>3+</sup> (табл. 2.9). После отжига этих кристаллов в водороде или вакууме спектр поглощения состоит из полос, обусловленных электронным переходом  ${}^5T_{2g}(D) \rightarrow {}^5E_g(D)$ , а при концентрации железа больше 0,2% в спектре поглощения появляются полосы, обусловленные запрещенными по спину переходами (см. табл. 2.9).

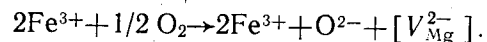
Наиболее тщательно исследованы спектр поглощения MgO, легированного железом, а также влияние температуры термической обработки на спектр поглощения железа в MgO в восстановительной и окислительной атмосфере [177]. Было изучено увеличение концентрации Fe<sup>3+</sup> октаэдрической симметрии при нагревании монокристалла MgO на воздухе при различных тем-

Таблица 2.9

Полосы поглощения железа в MgO

| Максимум<br>полосы<br>поглощения,<br>нм | Ион              | Идентификация                                      | Примечание  |
|-----------------------------------------|------------------|----------------------------------------------------|-------------|
| 217                                     | Fe <sup>3+</sup> | Перенос заряда                                     |             |
| 250                                     | Fe <sup>2+</sup> | ${}^5T_{2g}(D) \rightarrow {}^3E_g(D)$             | $c > 0,2\%$ |
| 280                                     | Fe <sup>3+</sup> | Перенос заряда                                     |             |
| 312                                     | Fe <sup>2+</sup> | ${}^5T_{2g}(D) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$          | $c > 0,2\%$ |
| 380                                     | Fe <sup>2+</sup> | ${}^5T_{2g}(D) \rightarrow {}^3T_{2g}(G)$          | $c > 0,2\%$ |
| 398                                     | Fe <sup>3+</sup> | ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g, {}^4A_{1g}(G)$ | $c > 0,2\%$ |
| 460                                     | Fe <sup>3+</sup> | ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$          | $c > 0,2\%$ |
| 740                                     | Fe <sup>3+</sup> | ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{2g}(G)$          | $c > 0,2\%$ |
| 840                                     | Fe <sup>2+</sup> | ${}^5T_{2g}(D) \rightarrow {}^5E_g(D)$             |             |
| 1000                                    | Fe <sup>2+</sup> | ${}^5T_{2g}(D) \rightarrow {}^5E_g(D)$             |             |

пературах [189]. Установлено, что при этом создаются катионные вакансии, компенсирующие избыточный заряд  $\text{Fe}^{3+}$  по реакции



Катионная вакансия, расположенная рядом с ионом  $\text{Fe}^{3+}$ , понижает его симметрию от октаэдрической до тетрагональной или ромбической, что было установлено методом ЭПР [189].

### 2.3.7. Ионы кобальта

Для ионов  $\text{Co}^{2+}$  в кубическом кристаллическом поле октаэдрической симметрии возможны три разрешенных по спину ( $\Delta S=0$ ) электронных переходов:

1)  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ ; 2)  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ ; 3)  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ . Но в инфракрасной и видимой областях спектров поглощения ионов  $\text{Co}^{2+}$  наблюдаются лишь полосы, обусловленные электронными переходами  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$  и  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  соответственно. Полоса поглощения, обусловленная переходом  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ , в оптических спектрах поглощения ионов  $\text{Co}^{2+}$  обычно не наблюдается. Это объясняется тем, что основное состояние  ${}^4T_{1g}(F)$  иона  $\text{Co}^{2+}$  возникает из электронной конфигурации  $t_{2g}^5 e_g^2$ , а возбужденное состояние  ${}^4A_{2g}(F)$  — из  $t_{2g}^3 e_g^4$ . Следовательно, переход  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$  является двух-электронным, поэтому полоса, обусловленная этим переходом, должна быть менее интенсивной (примерно на два порядка), чем полосы, обусловленные другими переходами. Кроме того, энергия перехода  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  близка к энергии перехода  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ .

Возможны также электронные переходы с основного состояния на дублетные уровни  ${}^2E_g(D)$ ,  ${}^2T_{1g}(G)$ ,  ${}^2T_{1g}(P)$ ,  ${}^2T_{2g}(D)$ ,  ${}^2T_{1g}(H)$ , которые запрещены по спину (интеркомбинационные переходы). Сила осцилляторов для таких переходов мала, поэтому в оптических спектрах поглощения  $\text{Co}^{2+}$  полосы, обусловленные этими переходами, появляются не всегда.

Было изучено влияние примеси  $\text{Co}^{2+}$  на оптическое поглощение  $\text{MgO}$  [121, 122, 262, 265, 287, 294]. Результаты исследований заметно различаются. При малых концентрациях кобальта ( $c < 0,4\%$ ) в спектрах поглощения  $\text{Co}^{2+}$  при комнатной температуре наблюдались две широкие полосы с максимумами  $20\,000\text{ см}^{-1}$  (500 нм) и  $8500\text{ см}^{-1}$  (1175 нм), обусловленные переходами  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  и  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$  соответственно [287].

В спектрах поглощения  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{MgO}$  наблюдались все возможные переходы с основного состояния на возбужденные энер-

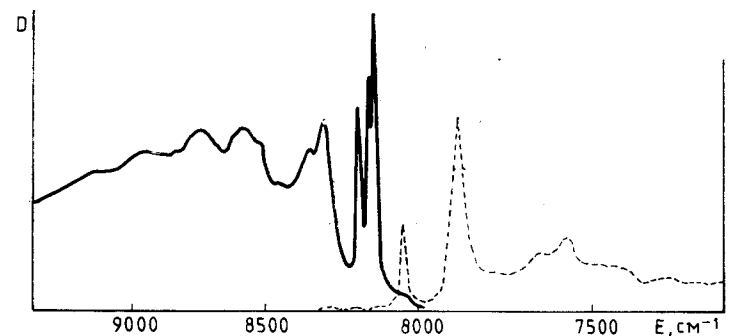


Рис. 2.11. Спектры поглощения (сплошная линия) и люминесценции (штриховая линия) ионов  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{MgO}$  в инфракрасной области (переход  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ )

гетические уровни, расщепленные кристаллическим полем [262]. Положения полос поглощения  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{MgO}$  не совпадают [262, 287], следовательно, различаются вычисленные по экспериментальным данным параметры кристаллического поля  $Dq$  и  $B$ . Эти различия в спектрах поглощения  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{MgO}$  могут быть связаны с его концентрацией: по данным [287], концентрация кобальта равна  $0,4\%$ , а в [262] концентрация  $\text{Co}^{2+}$  не определялась, но, судя по методике приготовления образцов, могла быть большой. Легирование  $\text{MgO}$  ионами кобальта проведено методом высокотемпературной диффузии в монокристалл  $\text{MgO}$ , поэтому верхние слои  $\text{MgO}$  могли иметь большую концентрацию кобальта [262].

В спектрах поглощения  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{MgO}$ , измеренных при температурах 77 и 4,2 К, наблюдалась тонкая структура полос поглощения (рис. 2.11), которую одни экспериментаторы связывают только со спин-орбитальным взаимодействием [294], а другие — с электрон-фононным и спин-орбитальным взаимодействием [265]. Была построена схема энергетических уровней  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{MgO}$  с учетом спин-орбитального взаимодействия [67]. Учет этого взаимодействия приводит к дополнительному расщеплению уровней приблизительно на  $100\text{ см}^{-1}$ . Тонкая структура полосы поглощения, обусловленной электронным переходом  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ , изучалась также методом магнитного кругового дихроизма [265].

### 2.3.8. Ионы никеля

В последние годы интерес к монокристаллам  $\text{MgO}$ , легированным ионами  $\text{Ni}^{2+}$ , значительно возрос. Это связано с тем, что они могут быть использованы для создания лазеров с перестра-

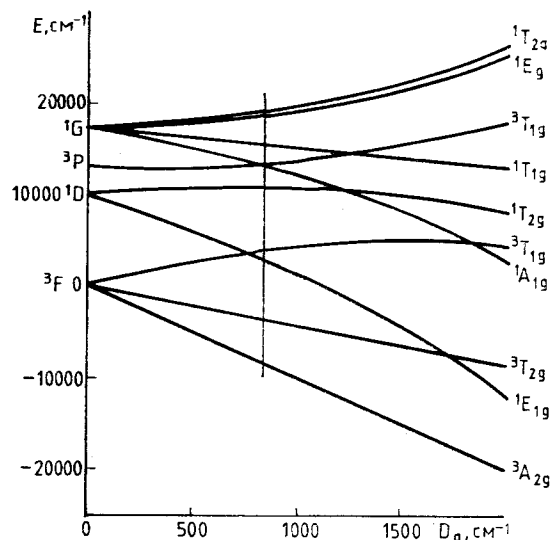


Рис. 2.12. Диаграмма расщепления энергетических уровней ионов с электронной конфигурацией  $3d^8$  ( $Ni^{2+}$ ) в кристаллическом поле октаэдрической симметрии. Вертикальная прямая соответствует  $Dq=860 \text{ см}^{-1}$  для ионов  $Ni^{2+}$  в  $MgO$ .

иваемой длиной волны. Возможность перестраивания длины волны вынужденного излучения связана с тем, что генерация происходит не на длине волны бесфононного перехода, а на длине волны электрон-фононного перехода, которая может изменяться в пределах всей электронно-колебательной полосы излучения. Сообщалось о получении стимулированного излучения в кристаллах  $MgO$ ,  $MgF_2$ ,  $MnF_2$  с примесью  $Ni^{2+}$  [65, 236]. В  $MgO:Ni^{2+}$  не наблюдается температурного тушения люминесценции в электронном переходе  ${}^3T_{2g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$ , используемом для генерации, а время жизни иона  $Ni^{2+}$  в возбужденном состоянии практически не зависит от температуры в диапазоне 77—300 K [236]. Поэтому  $MgO:Ni^{2+}$  может служить активной средой для лазера с перестраиваемой длиной волны, работающего при комнатной температуре. Ионы никеля в оксидах ЦЗМ замещают катионы и находятся в состоянии  $Ni^{2+}$ .

Из диаграммы расщепления уровней свободного иона  $Ni^{2+}$  кубическим полем октаэдрической симметрии (рис. 2.12) следует, что для  $Ni^{2+}$  в оксидах ЦЗМ можно ожидать появления трех разрешенных по спину переходов и, следовательно, трех полос поглощения, обусловленных электронными переходами с основного уровня  ${}^3A_{2g}(F)$  на  ${}^3T_{2g}(F)$ ,  ${}^3T_{1g}(F)$  и  ${}^3T_{1g}(P)$  (триплет-триплетные переходы). Возможны также интеркомбинационные переходы ( $S \neq 0$ ) на уровни  ${}^1E_g(D)$ ,  ${}^1A_{1g}(G)$ ,  ${}^1T_{1g}(G)$ ,  ${}^1E_g(G)$ ,  ${}^1T_{2g}(G)$ ,  ${}^1T_{2g}(D)$ ,  ${}^1A_{1g}(S)$ . Был проведен расчет энергетического спектра  $Ni^{2+}$  в  $MgO$  без учета спин-орбитального

взаимодействия [317] и с его учетом [259]. Сопоставление результатов расчетов с данными оптического поглощения позволило установить расположение энергетических уровней  $Ni^{2+}$  в  $MgO$  [46, 47].

В монокристаллах  $MgO$  с примесью никеля наиболее интенсивные полосы поглощения соответствуют переходам  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  и  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ . Интенсивность полос поглощения, связанных с этими переходами, увеличивается с ростом температуры. Эти переходы являются электрическими дипольными, для них запрет по четности снимается участием нечетных колебаний. По спектрам поглощения и по спектрам магнитного кругового дихроизма было установлено, что запрет на электронные переходы снимается участием колебаний типа  $t_{1u}$  [175, 343].

Для полосы поглощения, связанной с переходом  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ , наблюдается лишь незначительная зависимость ее интенсивности от температуры. Эта полоса отнесена к магнитному дипольному переходу. Магнитный дипольный характер данного перехода подтверждается измерениями спектров магнитного кругового дихроизма, а электронно-колебательная структура полосы поглощения объясняется участием колебаний типа  $a_{1g}$  [45, 266, 294, 295].

При низких температурах наблюдается тонкая структура полос поглощения  $Ni^{2+}$  в  $MgO$ , которая объясняется спин-орбитальным и электрон-фононным взаимодействием.

В монокристаллах  $MgO$  с примесью  $Ni^{2+}$  наблюдаются три полосы люминесценции в ближней инфракрасной ( $8000 \text{ см}^{-1}$ ), красной ( $13\,000 \text{ см}^{-1}$ ) и зеленой ( $21\,000 \text{ см}^{-1}$ ) областях спектра.

Полоса люминесценции в инфракрасной области, соответствующая переходу  ${}^3T_{2g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$  иона  $Ni^{2+}$ , впервые подробно была рассмотрена в [295]. При низких температурах наблюдается отчетливая тонкая структура спектра люминесценции. Установлена энергия бесфононных электронных переходов с двух нижних спин-орбитальных уровней состояния  ${}^3T_{2g}(F)$ . Интерпретация электронно-колебательной структуры этой полосы, очевидно, неверна, так как не совсем обоснованно используется только энергия фононов  $170$  и  $230 \text{ см}^{-1}$ , полученная по спектрам для других ионов переходных металлов в  $MgO$  [295].

Позднее эта полоса люминесценции исследовалась в [45, 235, 332]. Анализировалась форма электронно-колебательной полосы методом функций Грина [267]. Было показано [45, 267], что интерпретация перехода  ${}^3T_{2g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$  в ионе  $Ni^{2+}$  как электрического дипольного [295] неправильная.

Наблюдалась люминесценция  $MgO:Ni^{2+}$  в зеленой области спектра, она была интерпретирована как электронный переход

${}^1T_{2g}(D) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$  в ионе  $Ni^{2+}$  [267]. Было правильно установлено положение энергетического уровня  ${}^1T_{2g}(D)$  и была подробно проанализирована электронно-колебательная структура этой полосы излучения [267], однако анализ тонкой структуры полосы люминесценции оказался неверным.

Наблюдалась люминесценция  $MgO:Ni^{2+}$  в красной области спектра [295]. Она была интерпретирована как электронный переход  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$  иона  $Ni^{2+}$  [295]. Более обоснованной кажется интерпретация красной полосы излучения как электронного перехода  ${}^1T_{2g}(D) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$  в ионе  $Ni^{2+}$  [267]. Происхождение красной полосы окончательно подтвердилось исследованиями спектров поглощения, излучения, возбуждения и измерениями времени затухания люминесценции для излучения  $Ni^{2+}$  в кристаллах  $MgO$ ,  $KZnF_3$  и  $MgF_2$  [235].

### 2.3.9. Нецентральные ионы

Радиусы ионов переходных металлов группы железа меньше радиусов ионов некоторых щелочно-земельных металлов. Необходимо отметить, что радиус иона переходного металла зависит не только от его валентного состояния, но и от его электронной конфигурации (низкоспиновая или высокоспиновая) (рис. 2.13). При изоморфном изовалентном замещении катионов с большим ионным радиусом, чем радиус замещающего иона, в оксидах ЩЗМ ионы переходных металлов могут размещаться не в узле кристаллической решетки. Экспериментально, в основном методом ЭПР, установлено, что ионы переходных металлов группы железа занимают нецентральные положения в оксидах ЩЗМ  $SrO$  и  $BaO$  [330]. Из результатов теоретических расчетов следует, что ионы  $Ni^{2+}$  в  $CaO$  также могут занимать смещенное из узла кристаллической решетки положение (табл. 2.10) [328].

Впервые смещенное по отношению к катионному узлу решетки положение ионов  $Mn^{2+}$  в  $BaO$  было исследовано методом ЭПР [145]. В монокристаллах  $BaO$ , легированных марганцем, при температуре 77 К обнаружен спектр ЭПР иона  $Mn^{2+}$  тригональной симметрии, ось которой совпадает с одним из направлений  $\langle 111 \rangle$ . Параметры спин-гамильтониана этого спектра ЭПР следующие:  $g=2,000 \pm 0,001$ ;  $b_2^0 = -(324 \pm 5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $A = -(66 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

В диапазоне температур 77–130 К ширина линий ЭПР иона  $Mn^{2+}$  тригональной симметрии быстро возрастает, и при температуре около 140 К спектр ЭПР не наблюдается. При температуре 250 К возникает новый изотропный спектр ЭПР иона  $Mn^{2+}$  ( $g=2,001 \pm 0,001$ ;  $A = -(61,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ). Ширина

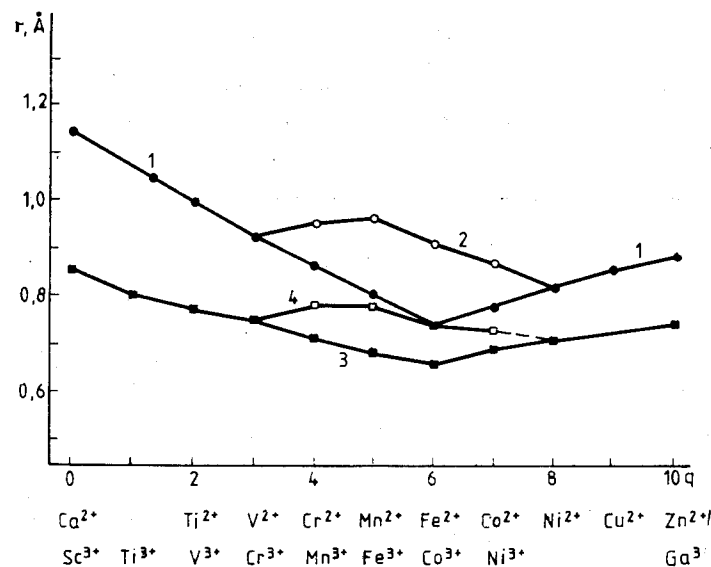


Рис. 2.13. Зависимость физических ионных радиусов от числа 3d-электронов [143]:

1 — двухвалентные металлы, низкоспиновое состояние; 2 — двухвалентные металлы, высокоспиновое состояние; 3 — трехвалентные металлы, низкоспиновое состояние; 4 — трехвалентные металлы, высокоспиновое состояние

шести линий изотропного спектра уменьшается с повышением температуры и при температуре 640 К составляет около 8 Гс [145]. Был сделан вывод о том, что обнаруженные спектры обусловлены ионами  $Mn^{2+}$ , занимающими в решетке  $BaO$  положение, смещенное по отношению к катионному узлу по одному из направлений  $\langle 111 \rangle$  [145]. Происходящее с повышением температуры увеличение частоты прыжков иона  $Mn^{2+}$  из одного смещенного положения в другое приводит к расширению линий ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  тригональной симметрии, к исчезновению спектра ЭПР ионов  $Mn^{2+}$ , к возникновению изотропного спектра и к сужению линий этого изотропного спектра.

В кристаллах  $SrO$ , легированных медью, при температуре ниже 6 К был обнаружен спектр ЭПР ионов  $Cu^{2+}$  со следующими параметрами спин-гамильтониана [153]:

$$g_x = 2,237; \quad A_x = 22 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1};$$

$$g_y = 2,423; \quad A_y = 22 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1};$$

$$g_z = 1,993; \quad A_z = 85 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$

Ось z спин-гамильтониана совпадает с направлением  $\langle 110 \rangle$ , а оси x и y отклонены от направлений  $\langle 001 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$  со-

Таблица 2.10

Смещение положения ионов переходных металлов в оксидах щелочно-земельных металлов [328, 330]

| Кристалл | Ион              | Теория |        |        | Эксперимент                  |            |       |
|----------|------------------|--------|--------|--------|------------------------------|------------|-------|
|          |                  | <100>  | <110>  | <111>  | Направ-<br>ление<br>смещения | $T$ , К    | Метод |
| CaO      | Mn <sup>2+</sup> | 0,0000 | 0,0002 | 0,0002 | —                            | —          | —     |
|          | Fe <sup>2+</sup> | 0,0001 | 0,0000 | 0,0000 | —                            | —          | —     |
|          | Co <sup>2+</sup> | 0,0001 | 0,0002 | 0,0003 | —                            | —          | —     |
|          | Ni <sup>2+</sup> | 0,0745 | 0,0197 | 0,0507 | —                            | —          | —     |
| SrO      | Mn <sup>2+</sup> | 0,0833 | 0,0904 | 0,0685 | <111>                        | 300        | ЭПР   |
|          | Fe <sup>2+</sup> | 0,0955 | 0,1015 | 0,0866 | <111>                        | 120        | ЭПР   |
|          | Co <sup>2+</sup> | 0,0004 | 0,0004 | 0,1316 | <111>                        |            | ЭПР   |
|          | Ni <sup>2+</sup> | 0,0003 | 0,0018 | 0,1539 | <110><br><111>               |            | ЭПР   |
| BaO      | Mn <sup>2+</sup> | 0,0003 | 0,0098 | 0,1933 | <111>                        | 140<br>250 | ЭПР   |
|          | Fe <sup>2+</sup> | 0,0001 | 0,1848 | 0,1935 | —                            | —          | —     |
|          | Co <sup>2+</sup> | 0,0007 | 0,2046 | 0,2222 | —                            | —          | —     |
|          | Ni <sup>2+</sup> | 0,0000 | 0,2165 | 0,2330 | —                            | —          | —     |

ответственно на угол  $\varphi = (4,5 \pm 0,5)^\circ$  в плоскости (110). В диапазоне температур 6—10 К происходит преобразование спектра ЭПР и симметрия ионов  $\text{Cu}^{2+}$  повышается до тетрагональной. При этом параметры спин-гамильтониана следующие:

$$g_{\parallel}^{\text{тепр}} = g_z; \quad A_{\parallel}^{\text{тепр}} = A_z;$$

$$g_{\perp}^{\text{тепр}} = \frac{1}{2}(g_x + g_y); \quad A_{\perp}^{\text{тепр}} = A_x = A_y.$$

Локальная моноклиная симметрия  $C_s$  иона  $\text{Cu}^{2+}$  в монокристалле SrO интерпретируется как обусловленная одновременным воздействием на ион  $\text{Cu}^{2+}$  тетрагонального поля, вызванного искажением комплекса  $\text{CuO}_6$  в результате статического эффекта Яна—Теллера, и тригонального поля, вызванного смещением иона  $\text{Cu}^{2+}$  из узла решетки в одно из внецентровых положений, расположенных на тригональных осях кристалла. При температуре выше 10 К происходящие с большой частотой перескоки иона  $\text{Cu}^{2+}$  из одного нецентрального положения в другое приводят к усреднению тригональной составляющей кристаллического поля и вследствие этого к повышению локальной симметрии иона  $\text{Cu}^{2+}$  до тетрагональной [153].

Было показано, что парамагнитный ион  $\text{Cu}^{2+}$  имеет электрический дипольный момент, который с учетом внутреннего

поля кристалла равен  $(1,3 \pm 0,2) d$ , что соответствует смещению положения иона  $\text{Cu}^{2+}$  из катионного узла в направлении  $\langle 111 \rangle$  на 0,014 нм [144].

В SrO, легированном кобальтом, были обнаружены при температуре 4,2 К два центра  $\text{Co}^{2+}$  низкой симметрии [146]. Один из центров  $\text{Co}^{2+}$  имеет симметрию  $C_{2v}$ . Ось  $z$  спин-гамильтониана совпадает с направлением  $\langle 010 \rangle$ , а оси  $x$  и  $y$  — с направлениями  $\langle \bar{1}01 \rangle$  и  $\langle 101 \rangle$  соответственно. Параметры спин-гамильтониана следующие:

$$g_x = 4,171 \pm 0,005; \quad A_x = (9,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1};$$

$$g_y = 4,994 \pm 0,005; \quad A_y = (11,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1};$$

$$g_z = 2,134 \pm 0,003; \quad A_z = (41,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$

В SrO был также обнаружен ион  $\text{Co}^{2+}$ , который имеет моноклиную симметрию  $C_s$ . Ось  $x$  совпадает с направлением  $\langle \bar{1}01 \rangle$ , а оси  $z$  и  $y$  отклонены от направлений  $\langle 010 \rangle$  и  $\langle 101 \rangle$  соответственно на угол  $\varphi = (14,0 \pm 0,5)^\circ$  в плоскости (101). Параметры спин-гамильтониана следующие [118]:

$$g_x = 2,386 \pm 0,003; \quad A_x = (0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1};$$

$$g_y = 1,694 \pm 0,003; \quad A_y = (0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1};$$

$$g_z = 7,331 \pm 0,003; \quad A_z = (320 \pm 3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$

Исследование спектров ЭПР кристаллов  $\text{SrO}:\text{Co}^{2+}$  показало, что при отжиге кристаллов в кислороде образуются комплексы межузельного иона кислорода с нецентральным ионом  $\text{Co}^{2+}$ . При отжиге в вакууме избыточный кислород диффундирует из кристалла, что приводит к образованию изолированных нецентральных ионов  $\text{Co}^{2+}$  тригональной симметрии [154].

В оптическом спектре  $\text{SrO}:\text{Co}^{2+}$  при температурах 21 и 300 К обнаружены полосы поглощения  $\text{Co}^{2+}$ , соответствующие электронным переходам  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ ,  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ . При этом полоса поглощения, связанная с переходом на возбужденный уровень  ${}^4T_{1g}(P)$ , расщеплена на две линии (с общим расщеплением  $1200 \text{ см}^{-1}$ ), сила осцилляторов обеих линий не зависит от температуры, при этом параметры кристаллического поля  $Dq = 380 \text{ см}^{-1}$  и  $B = 760 \text{ см}^{-1}$  [154].

В монокристаллах SrO, легированных никелем, также отсутствуют ионы  $\text{Ni}^{2+}$  кубической симметрии. После отжига  $\text{SrO}:\text{Ni}^{2+}$  в вакууме ( $T = 1400^\circ\text{C}$ ) наблюдаются изолированные нецентральные ионы  $\text{Ni}^{2+}$  тригональной симметрии, смещенные из катионного узла вдоль направления  $\langle 111 \rangle$  (см. табл. 2.10) [82]. После отжига кристалла  $\text{SrO}:\text{Ni}^{2+}$  в атмосфере кислорода возникают центры  $\text{Ni}^{2+}$ , которые были интерпретированы как комплексы из ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и межузельного иона кислорода [83].

# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

## 3.1. ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Как уже отмечалось в параграфе 2.3, спектры поглощения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{MgO}$  зависят от их концентрации. При концентрации кобальта  $c < 0,1$  спектр поглощения монокристалла  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  представляет собой две широкие полосы, обусловленные электронными переходами между состояниями одной мультиплетности (рис. 3.1). Электронному переходу  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$  соответствует полоса поглощения, расположенная в инфракрасной области спектра, а переходу  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  — полоса поглощения в видимой области спектра. Электронный переход  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$  в оптических спектрах поглощения ионов  $\text{Co}^{2+}$  не наблюдается [122].

Спектры поглощения монокристалла  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  для нескольких концентраций ионов  $\text{Ni}^{2+}$  представлены на рис. 3.2. При концентрации никеля  $c < 0,1$  они состоят из трех полос поглощения, связанных со следующими электронными переходами между состояниями одной мультиплетности:  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ ;  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ ;  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ . Энергия электронных переходов, вычисленная по теории кристаллического поля без учета

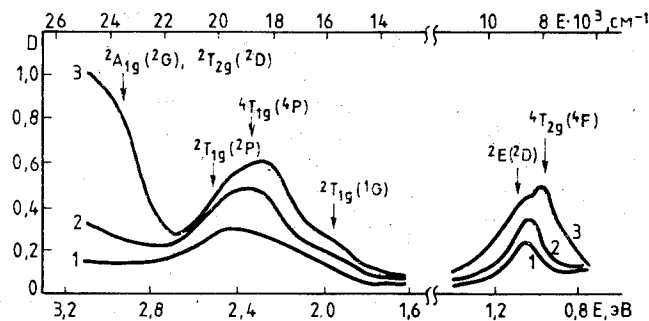


Рис. 3.1. Спектры оптического поглощения монокристаллов  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ : 1 —  $c=0,10$ ; 2 —  $c=0,25$ ; 3 —  $c=0,75$

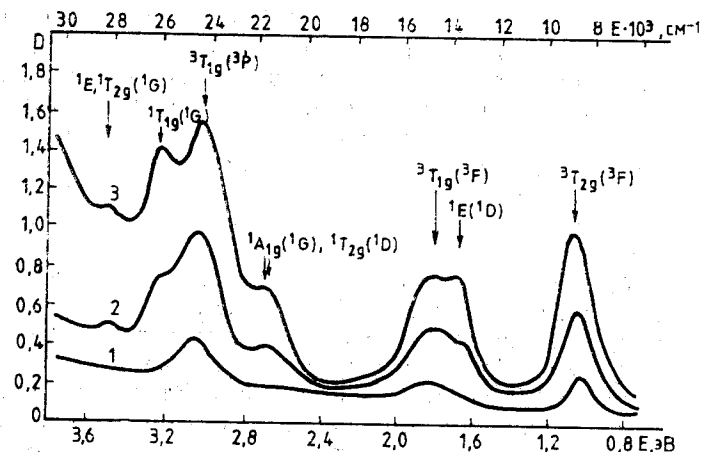


Рис. 3.2. Спектры оптического поглощения монокристаллов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ : 1 —  $c=0,10$ ; 2 —  $c=0,25$ ; 3 —  $c=0,70$

поправки Трисса и без учета спин-орбитального взаимодействия, показана на рис. 3.2.

С увеличением концентрации ионов переходных металлов в спектрах поглощения монокристаллов  $\text{Me}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  происходят следующие изменения [114]:

- появление новых полос поглощения;
- смещение положения максимума полос поглощения.

При концентрации никеля  $c > 0,1$  в спектре поглощения монокристалла  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  появляется еще несколько полос поглощения. Эти дополнительные полосы вызваны электронными переходами, запрещенными по спину:  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E_g(D)$ ;  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1A_{1g}(G)$ ;  ${}^1T_{2g}(G)$ ;  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1T_{1g}(G)$ . Интенсивность дополнительных полос поглощения быстро увеличивается с концентрацией никеля в монокристалле  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ . При концентрации никеля  $c=0,7$  интенсивности полос поглощения, вызванных переходами, запрещенными по спину (интеркомбинационными переходами), и полос поглощения, вызванных переходами, разрешенными по спину (триплет-триплетными переходами), почти одинаковы. Интенсивность полос поглощения монокристалла  $\text{NiO}$ , обусловленных интеркомбинационными переходами, больше интенсивности полос поглощения, обусловленных триплет-триплетными переходами. Результаты исследований зависимости интенсивности полос поглощения монокристаллов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  от концентрации в них никеля показали, что для полос поглощения ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , обусловленных интеркомбинационными переходами, не выполняется закон Ламберта—Бера [123].

При концентрации кобальта  $c > 0,1$  в спектрах поглощения монокристалла  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ , измеренных при комнатной температуре, дополнительные полосы поглощения не появляются. Но при увеличении концентрации кобальта в спектрах поглощения наблюдаются уширение и асимметрия полос. В спектрах поглощения монокристалла  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ , измеренных при температуре 77 К, появляются дополнительные полосы поглощения, обусловленные интеркомбинационными переходами:  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^2E_g(\bar{D})$ ;  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^2T_{1g}(\bar{G})$ ;  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^2A_{1g}(\bar{G})$ .

Таким образом, при увеличении концентрации ионов переходных металлов в монокристалле  $\text{Me}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  появляются дополнительные полосы поглощения, обусловленные интеркомбинационными переходами [114]. Эти переходы запрещены не только по четности (правило Лапорта), но и по спину. Запрет по спину может сниматься спин-орбитальным или обменным взаимодействием. В связи с тем что дополнительные полосы поглощения появляются в спектрах поглощения монокристалла  $\text{Me}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  при больших концентрациях ионов переходных металлов, когда обменное взаимодействие существенно, и что интенсивность этих полос не подчиняется закону Ламберта—Бера, можно предположить, что запрет по спину для интеркомбинационных переходов в монокристалле  $\text{Me}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  снимается обменным взаимодействием [122, 123]. Исследование температурной зависимости интен-

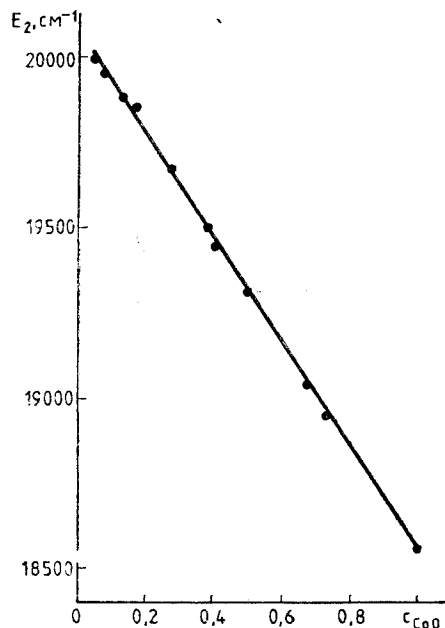


Рис. 3.3. Зависимость энергии электронного перехода  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  в монокристалле  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  от концентрации в нем кобальта

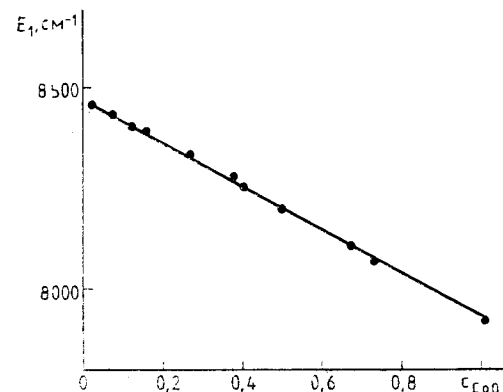


Рис. 3.4. Зависимость энергии электронного перехода  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$  в монокристалле  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  от концентрации в нем кобальта

сивности полос поглощения монокристаллов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ , соответствующих интеркомбинационным электронным переходам в ионе  $\text{Ni}^{2+}$ , подтвердило это предположение [124].

При увеличении концентрации ионов переходных металлов в монокристаллах  $\text{Me}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  происходит смещение положения максимума полос поглощения. Зависимости положения максимума полос поглощения монокристаллов  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ , вызванных электронными переходами  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  и  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ , от концентрации ионов кобальта приведены на рис. 3.3 и 3.4. Положение максимума полос поглощения ионов  $\text{Co}^{2+}$  при увеличении концентрации кобальта смещается в сторону меньших энергий, причем энергия перехода  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$  изменяется меньше, чем энергия перехода  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ . Смещение положения максимума полос поглощения ионов  $\text{Co}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  в зависимости от концентрации кобальта можно объяснить на основе диаграммы расщепления уровней свободного иона  $\text{Co}^{2+}$  в кристаллическом поле октаэдрической симметрии (рис. 3.5), если предположить, что при увеличении концентрации кобальта уменьшается параметр кристаллического поля  $Dq$  [122].

Зависимости положения максимума полос поглощения монокристаллов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ , вызванных различными электронными переходами, от концентрации никеля представлены на рис. 3.6. Максимум полосы поглощения монокристаллов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ , вызванной электронным переходом  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ , при увеличении концентрации никеля смещается в сторону больших энергий. По теории кристаллического поля энергия этого перехода равна  $10 Dq$  (табл. 3.1). Следовательно, при увеличении концентрации никеля в монокристаллах  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  увеличивается параметр кристаллического поля  $Dq$ . Полосы по-

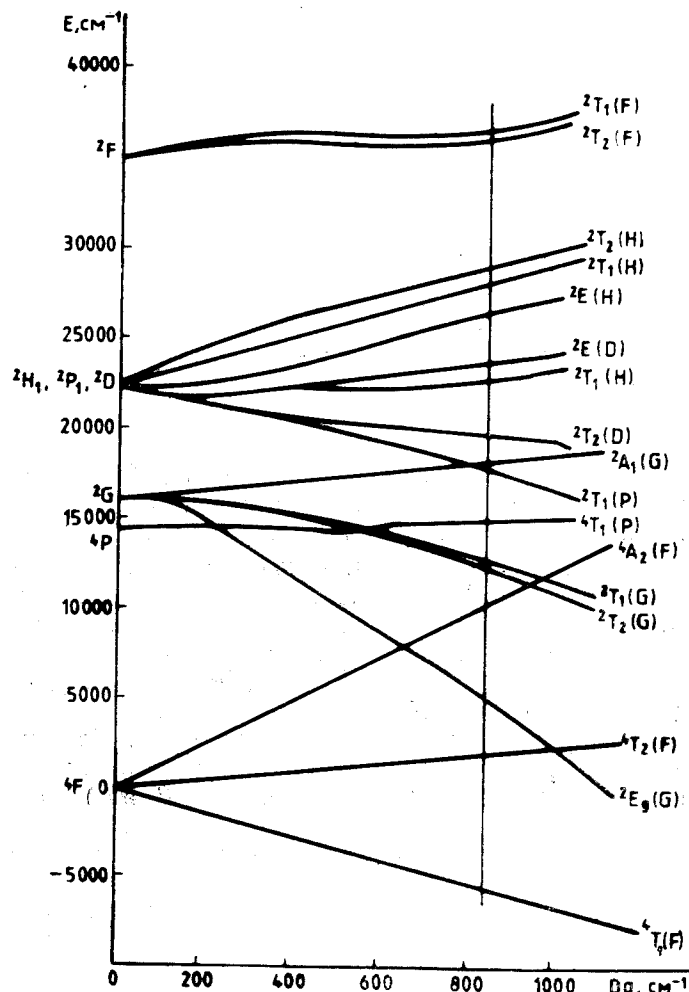


Рис. 3.5. Диаграмма расщепления энергетических уровней ионов с электронной конфигурацией  $3d^7$  ( $\text{Co}^{2+}$ ) в кристаллическом поле октаэдрической симметрии.

860

Вертикальная прямая соответствует  $Dq=960 \text{ см}^{-1}$  для ионов  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{MgO}$

поглощения, вызванные электронными переходами  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  и  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ , смещаются в сторону меньших энергий. На основе диаграммы расщепления энергетических уровней свободного иона  $\text{Ni}^{2+}$  в кристаллическом поле октаэдрической симметрии при фиксированном значении параметра

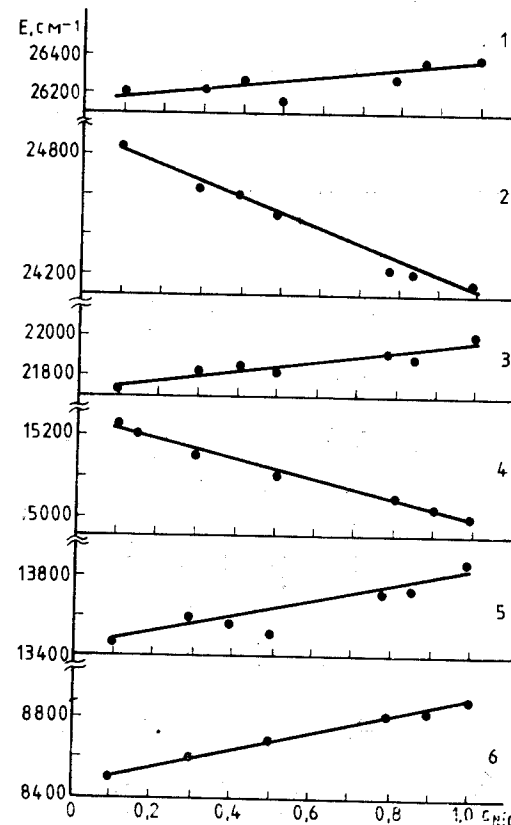


Рис. 3.6. Зависимость энергии электронных переходов в монокристалле  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  от концентрации в нем ионов никеля при 77 К:

1 —  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1T_{1g}(G)$ ; 2 —  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ ; 3 —  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1A_{1g}(G)$ ,  ${}^1T_{1g}(G)$ ; 4 —  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ ; 5 —  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E(D)$ ; 6 —  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$

Ракá  $B$  (см. рис. 2.12) зависимости положения максимума полос поглощения монокристаллов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  от концентрации никеля объяснить не удается [123].

### 3.2. ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ ДЛЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

В оксидах переходных металлов параметры кристаллического поля могут определяться полуэмпирическим методом. Для этого в матрицы энергии электронных уровней ионов в кристаллическом поле, выраженной через параметры  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $Dq$ , подставляются экспериментальные значения энергии этих уровней, полученные по спектрам оптического поглощения.

Как видно из уравнений энергии электронных уровней  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  (табл. 3.1, 3.2), разность между энергиями уровней

Таблица 3.1

Аналитические выражения для энергетических уровней иона  $Ni^{2+}$  в кристаллическом поле октаэдрической симметрии без учета спин-орбитального взаимодействия [38]

| Уровень         | Энергия                                                                           |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| ${}^3A_{2g}(F)$ | 0                                                                                 |
| ${}^3T_{2g}(F)$ | $10Dq$                                                                            |
| ${}^1E_g(D)$    | $\frac{17}{2}B + 2C + 10Dq - \frac{1}{2}[(B + 20Dq)^2 + 48B^2]^{1/2}$             |
| ${}^3T_{1g}(F)$ | $\frac{15}{2}B + 15Dq - \frac{1}{2}[(9B - 10Dq)^2 + 144B^2]^{1/2}$                |
| ${}^1T_{2g}(D)$ | $\frac{17}{2}B + 2C + 15Dq - \frac{1}{2}[(B + 10Dq)^2 + 48B^2]^{1/2}$             |
| ${}^3T_{1g}(P)$ | $\frac{15}{2}B + 15Dq + \frac{1}{2}[(9B - 10Dq)^2 + 144B^2]^{1/2}$                |
| ${}^1A_{1g}(G)$ | $17B + \frac{9}{2}C + 10Dq - \frac{1}{2}[(2B + C + 20Dq)^2 + 24(2B + C)^2]^{1/2}$ |
| ${}^1T_{1g}(G)$ | $12B + 2C + 10Dq$                                                                 |
| ${}^1E_g(G)$    | $\frac{17}{2}B + 2C + 10Dq + \frac{1}{2}[(B + 20Dq)^2 + 48B^2]^{1/2}$             |
| ${}^1T_{2g}(G)$ | $\frac{17}{2}B + 2C + 15Dq + \frac{1}{2}[(B + 10Dq)^2 + 48B^2]^{1/2}$             |
| ${}^1A_{1g}(S)$ | $17B + \frac{9}{2}C + 10Dq + \frac{1}{2}[(2B + C + 20Dq)^2 + 24(2B + C)^2]^{1/2}$ |

$T_{2g}(F)$  и  $A_{2g}(F)$  равна  $10Dq$ . В зависимости от того, выше или ниже энергетического уровня  $T_{2g}(F)$  будет расположен уровень  $A_{2g}(F)$ , параметр  $Dq$  будет положительным или отрицательным соответственно [137]. Энергетический уровень  ${}^4A_{2g}(F)$  для  $Co^{2+}$  в кристаллическом поле октаэдрической симметрии расположен выше уровня  ${}^4T_{2g}(F)$ , а энергетический уровень  ${}^3A_{2g}(F)$  для  $Ni^{2+}$  расположен ниже уровня  ${}^3T_{2g}(F)$ , следовательно, для  $Co^{2+}$   $Dq > 0$ , а для  $Ni^{2+}$   $Dq < 0$ .

В связи с тем что электронный переход  ${}^4T_{2g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$  в оптических спектрах поглощения ионов  $Co^{2+}$  в монокристалле  $CoMg_{1-c}O$  не наблюдается, для определения параметров кристаллического поля можно воспользоваться электронными переходами  ${}^4T_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$  и  ${}^4T_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ . Параметр  $Dq$  для ионов  $Ni^{2+}$  в монокристалле  $NiMg_{1-c}O$  определяется непосредственно по энергии электронного перехода  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ , па-

Таблица 3.2

Аналитические выражения для энергетических уровней иона  $Co^{2+}$  в кристаллическом поле октаэдрической симметрии без учета спин-орбитального взаимодействия [317]

| Уровень         | Энергия                                                                   |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------|
| ${}^4T_{1g}(F)$ | 0                                                                         |
| ${}^4T_{2g}(F)$ | $\frac{1}{2}[10Dq - 15B + (225B^2 + 180B \cdot Dq + 100Dq^2)]^{1/2}$      |
| ${}^4T_{1g}(P)$ | $[225B^2 + 180B \cdot Dq + 100Dq^2]^{1/2}$                                |
| ${}^4A_{2g}(F)$ | $\frac{1}{2}[30Dq - 15B(225B^2 + 180B \cdot Dq + 100Dq^2)^2]^{1/2}$       |
| ${}^2A_{1g}(G)$ | $\frac{1}{2}[10Dq - 11B + 3C + (225B^2 + 180B \cdot Dq + 100Dq^2)]^{1/2}$ |
| ${}^2A_{2g}(G)$ | $\frac{1}{2}[10Dq + 9B + 3C + (225B^2 + 180B \cdot Dq + 100Dq^2)]^{1/2}$  |

раметр  $B$  вычисляется по энергии электронного перехода  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ , а для определения параметра  $C$  используется электронный переход  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1T_{1g}(G)$ .

При определении параметров кристаллического поля по экспериментальным данным о положении полос поглощения следует учитывать, что максимум полосы поглощения не соответствует чисто электронному (бесфононному) переходу. Это особенно важно учитывать при наличии в спектре поглощения широких полос, ширина и положение максимума которых могут быть объяснены на основе теории многофононных переходов [127]. Согласно этой теории спектр поглощения примесного иона описывается гауссовской кривой с максимумом [127]

$$\Omega_{\max} = \Omega_0 + \frac{1}{2} \sum_i \omega_i \Delta_i^2$$

и полушириной

$$\delta\Omega = 2\sqrt{2\sigma_2 \ln 2},$$

где  $\Omega_0$  — частота бесфононного электронного перехода;  $\omega_i$  — частота  $i$ -го фонона;  $\Delta_i$  — константа тепловыделения;  $\sigma_2$  — второй момент распределения Лэкса. При высоких температурах, когда  $kT \gg \hbar\omega_i$ ,  $\delta\Omega \approx \sqrt{T}$ , максимум широкой полосы поглощения смещен в коротковолновую область относительно чисто

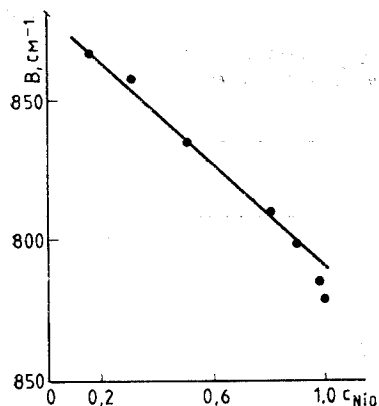


Рис. 3.7. Зависимость параметра кристаллического поля  $B$  в монокристалле  $Ni_cMg_{1-c}O$  от концентрации в нем никеля

электронного перехода, соответствующего этой полосе, на величину

$$\Delta\omega = \frac{(\delta\Omega)^2}{16\omega_\phi \ln 2}. \quad (3.1)$$

При этом предполагается существование одной ветви фононных колебаний и не учитывается дисперсия частоты этих колебаний.

Таким образом, параметры кристаллического поля, вычисленные по энергии бесфононного электронного перехода, будут на  $10\text{--}20 \text{ cm}^{-1}$  (на  $1\text{--}3\%$ ) меньше, чем вычисленные непосредственно по положению максимума полосы поглощения. Так как ошибка при определении положения широких полос поглощения составляет  $100\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$  ( $1\text{--}3\%$ ), т. е. такого же порядка, смещение положения максимума полосы поглощения, вызванное электрон-фононным взаимодействием, при расчетах параметров кристаллического поля можно не учитывать.

С использованием аналитических выражений для энергетических уровней ионов  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$  (см. табл. 3.1, 3.2) и энергии электронных переходов, определенной по спектрам оптического поглощения монокристаллов  $Me_cMg_{1-c}O$ , были вычислены параметры  $B$  и  $C$  для ионов  $Ni^{2+}$  и параметр  $B$  для ионов  $Co^{2+}$  (рис. 3.7, 3.8) [123]. Зависимость параметра  $B$  от концентрации ионов  $Co^{2+}$  в монокристаллах  $Co_cMg_{1-c}O$  линейна, а в зависимости параметра  $B$  от концентрации ионов  $Ni^{2+}$  в монокристаллах  $Ni_cMg_{1-c}O$  наблюдается отклонение от прямой при  $c > 0.9$ . Это отклонение, возможно, связано с магнитным упорядочением в монокристаллах  $Ni_cMg_{1-c}O$ . Так, для монокристаллов  $NiO$  температура антиферромагнитного упорядочения (температура Нееля) равна  $523 \text{ K}$ , а для твердых растворов

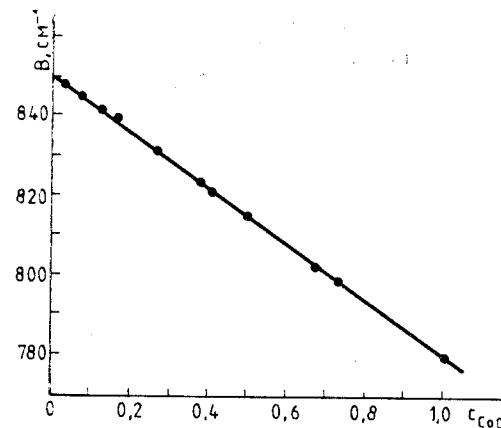


Рис. 3.8. Зависимость параметра кристаллического поля  $B$  в монокристалле  $Co_cMg_{1-c}O$  от концентрации в нем кобальта

$Ni_cMg_{1-c}O$  при  $c > 0.9$  температура Нееля выше комнатной. Параметр  $C$  для ионов  $Ni^{2+}$  в монокристаллах  $Ni_cMg_{1-c}O$  при всех концентрациях никеля равен  $4.4 B$ , поэтому его значения на рис. 3.7 не приводятся.

В настоящее время нет единого мнения о связи между параметрами Рака и другими физическими свойствами соединений. Указывается на связь между параметром  $B$  и поляризуемостью аниона в различных соединениях двухвалентного никеля [285]. Имеется попытка связать параметр  $B$  с диэлектрической постоянной или квадратом коэффициента преломления кристалла  $n^2$  [242]. Известно, что параметр  $B$  для иона в соединении меньше, чем для того же свободного иона. Это объясняется делокализацией электронов вследствие образования молекулярных орбиталей [111]. Поэтому изменение параметра  $B$  качественно объясняется влиянием ковалентности химических связей в кристалле [100]. Количественного расчета влияния ковалентности на параметры Рака в настоящее время не существует.

Параметр  $Dq$  для  $3d$ -ионов в кристаллическом поле октаэдрической симметрии определяется в точечной модели по формуле [137]

$$Dq = \frac{1}{3} \frac{q^2}{R^5} \langle r^4 \rangle, \quad (3.2)$$

где  $R$  — расстояние металл—лиганд;  $q$  — заряд иона переходного металла;  $\langle r^4 \rangle$  — среднее значение 4-й степени радиуса электронной оболочки иона переходного металла.

Зависимость параметра  $Dq$  для ионов  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  в монокристаллах  $Me_cMg_{1-c}O$  от их концентрации линейна, причем при

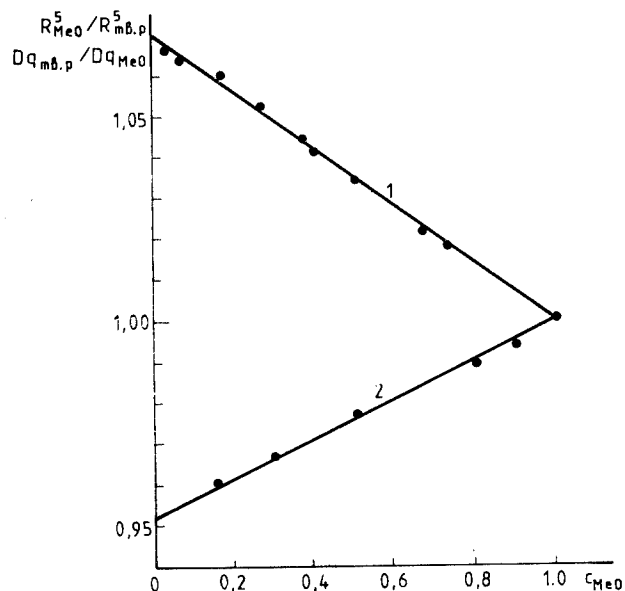


Рис. 3.9. Зависимость соотношений  $R^5_{MeO}/R^5_{тв.р.}$  (сплошная линия) и  $Dq_{тв.р.}/Dq_{MeO}$  (●) от концентрации парамагнитных ионов в монокристаллах  $Co_cMg_{1-c}O$  (1) и  $Ni_cMg_{1-c}O$  (2)

увеличении концентрации 3d-ионов в монокристаллах  $Ni_cMg_{1-c}O$  параметр  $Dq$  увеличивается, а в монокристаллах  $Co_cMg_{1-c}O$  — уменьшается [4, 29, 113]. Твердый раствор  $Me_cMg_{1-c}O$  имеет гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl, параметр элементарной ячейки  $a$  которой линейно изменяется с концентрацией 3d-ионов. С увеличением концентрации ионов переходных металлов параметр  $a$  монокристаллов  $Co_cMg_{1-c}O$  увеличивается (см. рис. 1.11) [16, 38], а параметр  $a$  монокристаллов  $Ni_cMg_{1-c}O$  уменьшается (см. рис. 1.12) [38, 259]. Следовательно, зависимость параметра  $Dq$  от концентрации ионов переходных металлов в монокристаллах  $Me_cMg_{1-c}O$  непосредственно связана с зависимостью параметра решетки  $a$  от концентрации ионов переходных металлов, а точнее, с расстоянием металл—лиганд  $R$  (для гранецентрированной кубической структуры типа NaCl расстояние металл—лиганд равно половине параметра элементарной ячейки).

На рис. 3.9 представлена зависимость  $Dq_{тв.р.}/Dq_{MeO}$  для ионов  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  от концентрации ионов переходных металлов в монокристаллах  $Me_cMg_{1-c}O$ , где  $Dq_{MeO}$  — параметр кристаллического поля для монокристаллов  $CoO$  и  $NiO$ . Сплошной линией

на этом рисунке обозначена зависимость  $R^5_{MeO}/R^5_{тв.р.}$  от концентрации ионов переходных металлов в монокристаллах  $Me_cMg_{1-c}O$  [113], вычисленная по параметру  $a$  [18, 115]. Экспериментальные данные подтверждают, что  $Dq \approx R^{-5}$  [137].

Проблема теоретического расчета параметра  $Dq$  в настоящее время окончательно не решена, хотя имеется довольно большое число работ, посвященных этому вопросу. Проведен анализ теоретических расчетов параметра  $Dq$  для  $KNiF_3$ . Результаты расчетов, полученные разными исследователями, значительно различаются [111].

Были предложены также полуэмпирические методы расчета параметров кристаллического поля [4, 29]. В модели точечных зарядов для расчета этих параметров необходимо вычислять средние значения  $\langle r^2 \rangle$  и  $\langle r^4 \rangle$  радиуса электронной оболочки. Среднее значение  $\langle r^4 \rangle$  может быть вычислено с помощью волновых функций Хартри—Фока [29], а также по известной радиальной части одноэлектронной волновой функции. Обычно для этого используются водородоподобные функции 3d-электронов, тогда [4]

$$\langle r^4 \rangle = 25,515 a_0^4 z_{эф}^{-4},$$

где  $a_0$  — радиус Бора;  $z_{эф}$  — эффективный атомный заряд. Эффективный атомный заряд может быть определен по потенциалу ионизации переходного металла  $I_{3d}$ :

$$z_{эф} = 0,625 I_{3d} \text{ (эВ)}$$

или с помощью параметров Слетера—Кондона—Шортли:

$$F_2 = 202,499 z_{эф} \text{ (см}^{-1}\text{)};$$

$$F_4 = 14,74 z_{эф} \text{ (см}^{-1}\text{)}.$$

Вычисленные по указанным методам средние значения  $\langle r^4 \rangle$ , полученные в различных приближениях для ионов переходных металлов группы железа, существенно отличаются друг от друга [111]. Это объясняется тем, что при определении  $z_{эф}$  используются параметры Слетера—Кондона—Шортли, полученные для свободных ионов. Хорошо известно, что данные параметры для ионов в кристаллах на 10—30% меньше, чем для свободных ионов. Этот факт говорит о том, что среднее значение  $\langle r^4 \rangle$  должно определяться не только самим ионом, но и кристаллом, в котором находится примесный ион. Для учета влияния кристалла была использована статическая модель сжатого иона Томаса—Ферми—Дирака [4]. Данная модель в приближении сферически симметричного распределения заряда позволяет проследить зависимость среднего значения  $\langle r^4 \rangle$  как от радиуса иона [4], так и от заряда иона в кристалле

[111], причем зависимость  $\langle r^4 \rangle$  от заряда иона более существенна, чем его зависимость от радиуса иона [4, 111].

Для ионов  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{MgO}$  определены средние значения  $\langle r^4 \rangle$  в зависимости от граничного радиуса иона переходного металла  $R_{\text{гр}}$  [111]. При помощи этих значений  $\langle r^4 \rangle$  был определен параметр  $Dq$ . Параметр  $Dq$  для иона  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{MgO}$ , теоретически рассчитанный по модели Томаса—Ферми—Дирака [4], совпадает с таковым, полученным по экспериментальным данным ( $Dq=845 \text{ см}^{-1}$ ) [113]. Для иона  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{MgO}$  параметр  $Dq$ , определенный по оптическим спектрам поглощения ( $Dq=965 \text{ см}^{-1}$ ) [114], отличается от теоретически рассчитанного ( $Dq=1010 \text{ см}^{-1}$ ) [29].

По средним значениям  $\langle r^4 \rangle$  можно определять не только параметр  $Dq$ , но и энергию стабилизации  $E_{\text{ст}}$ , эффективные магнитные моменты ионов  $\mu_{\text{эф}}$ . Путем экстраполяции была получена зависимость  $\langle r^4 \rangle$  от граничного радиуса  $R_{\text{гр}}$  для любого иона [4]:

$$\langle r^4 \rangle / a_0^4 = K(R - R_{\text{гр}}) + \frac{\langle r^4 \rangle}{a_0^4}, \quad (3.3)$$

где  $K$  — постоянная;  $R$  — расстояние металл—лиганд. Для ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{MgO}$  эта зависимость записывается следующим образом [4]:

$$\langle r^4 \rangle / a_0^4 = 0,79(R - 0,74) + 1,71.$$

Таким же образом можно получить зависимость  $\langle r^4 \rangle$  от  $R_{\text{гр}}$  для ионов  $\text{Co}^{2+}$ :

$$\langle r^4 \rangle / a_0^4 = 7,1(R - 0,802) + 2,22.$$

Используя зависимость расстояния металл—лиганд  $R$  от концентрации ионов переходного металла в монокристаллах  $\text{Me}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ , можно рассчитать среднее значение  $\langle r^4 \rangle$ , а также параметр  $Dq$  для ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ . Параметр  $Dq$  для ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  на 5%, а для ионов  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  на 10% больше параметра  $Dq$ , определенного по оптическим спектрам поглощения.

Для объяснения смещения максимума оптических полос поглощения в монокристалле  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  в зависимости от концентрации в нем ионов переходных металлов была применена теория кристаллического поля [29]. Зависимость положения максимума полос поглощения от концентрации ионов переходных металлов выражается через зависимость параметров Слетера—Кондона—Шортли от той же концентрации [29]:

$$F_k^m = \langle r^4 \rangle A_k^m, \quad (3.4)$$

где

$$A_k^m = -\frac{4\pi e}{2k+1} \sum \frac{q_i}{R_i+1} Y_{km}(R_i);$$

$R_i$  аппроксимируется в первом приближении линейными функциями концентрации. Для ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{MgO}$  средние значения  $\langle r^4 \rangle$  были представлены в виде линейной функции концентрации примесного иона [29]. Результаты расчетов [29] хорошо совпадают с экспериментальными данными для электронного перехода  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$  [114].

### 3.3. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

С понижением температуры в спектрах поглощения ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{Me}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  были обнаружены изменения положения полос поглощения, их ширины и интенсивности [124].

При изменении температуры от 300 до 77 К в спектрах поглощения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  наименьшее смещение максимума полосы поглощения наблюдается для электронного перехода  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$  ( $\sim 150 \text{ см}^{-1}$ ) (на рис. 3.10 эта полоса не показана), а наибольшее — для электронных переходов  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  ( $320 \text{ см}^{-1}$ ) и  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  ( $360 \text{ см}^{-1}$ ). Необходимо отметить, что смещение положения максимума этих полос поглощения при уменьшении температуры происходит в основном вследствие уменьшения интенсивности полос поглощения и понижения длинноволнового края полосы поглощения. Этот факт может служить подтверждением того, что наблюдаемые электронные переходы являются в основном электрическими дипольными.

При изменении температуры от 300 до 77 К в спектрах поглощения ионов  $\text{Co}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  наблюдается смещение положения максимума всех полос поглощения в сторону больших энергий ( $\sim 200\text{—}250 \text{ см}^{-1}$ ). Проследить температурную зависимость смещения положения максимума полос не удастся, потому что полосы поглощения  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ , обусловленные интеркомбинационными электронными переходами, расположены близко к полосам поглощения, обусловленным электронными переходами между состояниями одной мультиплетности, и при некоторых концентрациях кобальта они не разделяются.

В монокристаллах  $\text{Me}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  наблюдается изменение интенсивности всех полос поглощения ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  в зависимости от температуры. По изменению интенсивности полосы

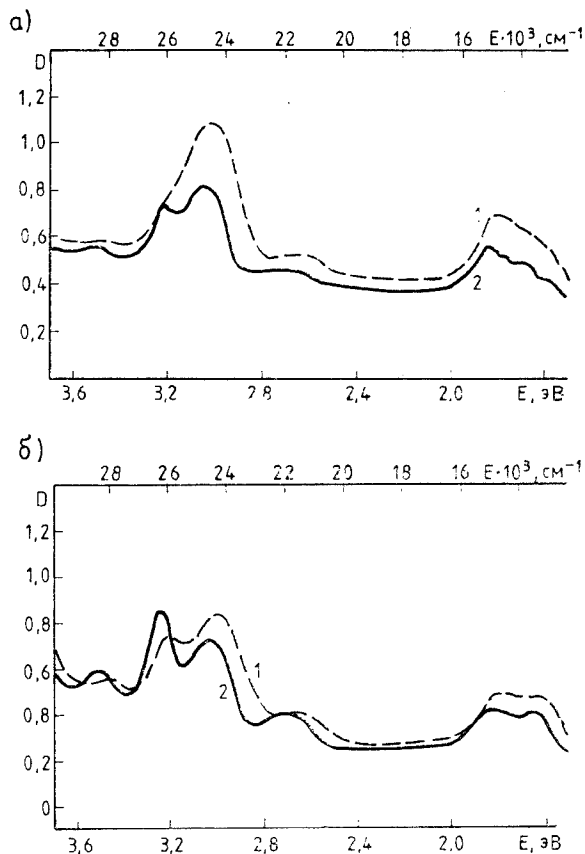


Рис. 3.10. Спектры оптического поглощения монокристаллов  $\text{Ni}_{0.15}\text{Mg}_{0.85}\text{O}$  (а) и  $\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$  (б) при 300 (1) и 77 (2) К

поглощения с уменьшением температуры можно судить о некоторых механизмах снятия запретов для электронного перехода, вызвавшего полосу поглощения [124]. Электрические дипольные переходы между состояниями одной мультиплетности запрещены по четности. Если основную роль в появлении этих переходов играет взаимодействие электронов с нечетными фононами, то интенсивность полос поглощения, обусловленных такими переходами, уменьшается с понижением температуры [52]:

$$I_T = I_0 \coth \frac{h\nu}{2kT}, \quad (3.5)$$

где  $h\nu$  — энергия фонона, взаимодействие с которым снимает запрет по четности.

В случае электронных переходов с изменением мультиплетности снятие запрета по спину происходит вследствие спин-ор-

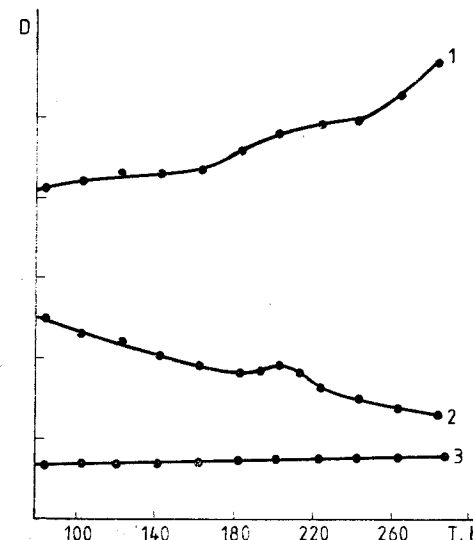
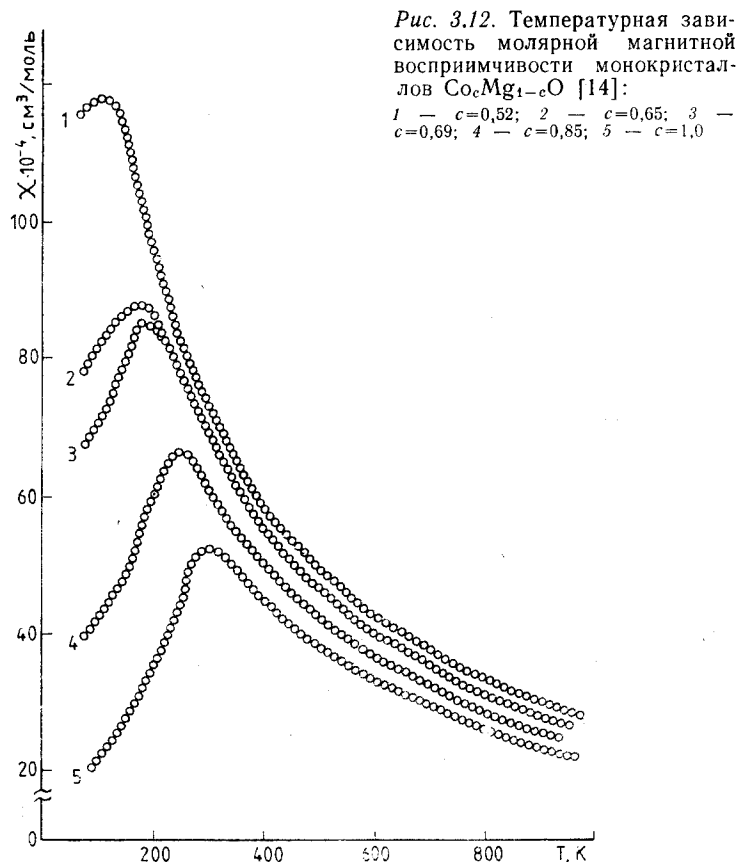


Рис. 3.11. Температурная зависимость оптической плотности поглощения в монокристалле  $\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ , связанной с электронными переходами: 1 —  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ ; 2 —  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1T_{1g}(G)$ ; 3 —  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$

битального [139] или обменного [52, 124] взаимодействия. Если для электронного перехода запрет по четности снимается электрон-фононным взаимодействием, а запрет по спину — спин-орбитальным, то интенсивность такого перехода должна возрастать при увеличении температуры по формуле (3.5) [124]. Если для электронного перехода запрет по четности снимается электрон-фононным взаимодействием, а запрет по спину — обменным, то интенсивность такого перехода должна возрастать при уменьшении температуры. Это связано с тем, что обменное взаимодействие приводит к электронным переходам в паре ионов и зависит от ориентации их спинов.

Интенсивность полос поглощения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ , обусловленных электронными переходами  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  и  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ , увеличивается при увеличении температуры (рис. 3.11). Такая температурная зависимость характерна для электрических дипольных переходов, для которых запрет по четности снимается электрон-фононным взаимодействием. Для электронного перехода  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$  температурной зависимости интенсивности полосы поглощения практически не наблюдается. И в других соединениях, содержащих ионы  $\text{Ni}^{2+}$ , этот переход является магнитным дипольным и его интенсивность не зависит от температуры. Для монокристаллов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  этот переход также является магнитным дипольным.

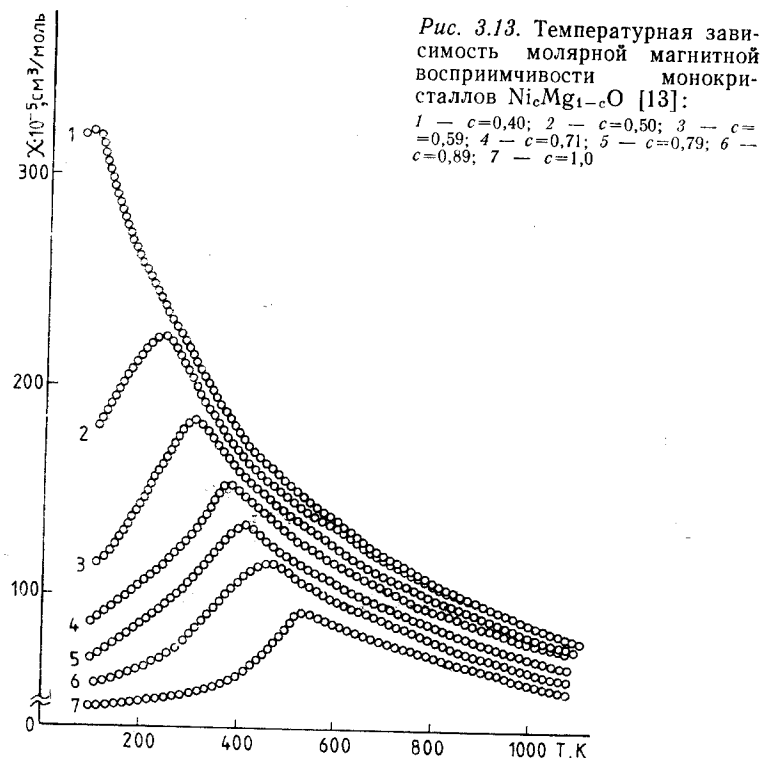
Интенсивность полос поглощения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ , обусловленных интеркомбинационными перехо-



дами, увеличивается при уменьшении температуры (см. рис. 3.10, 3.11) [124], следовательно, запрет по спину для интеркомбинационных переходов снимается обменным взаимодействием [52].

В температурной зависимости интенсивности полос поглощения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}$  (см. рис. 3.11) наблюдаются аномалии в области температур фазового перехода в антиферромагнитное состояние. Ниже температуры Неля в монокристаллах  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  наблюдается  $T$ -доменная структура [94]. В температурной зависимости магнитной восприимчивости монокристаллов  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  и  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  также наблюдаются аномалии в области температур фазового перехода в антиферромагнитное состояние (рис. 3.12, 3.13) [13, 14].

Были исследованы спектры ЭПР монокристаллов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  и  $\text{Co}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  [9, 11]. В диапазоне температур 77—450 К спектры



ЭПР  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  представляют собой симметричный синглет лоренцовой формы с  $g=2,23 \pm 0,01$ . Из зависимости интенсивности сигнала ЭПР от концентрации ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в монокристалле  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  следует, что при  $c > 0,3$  при температуре выше 77 К существуют области ближнего порядка с антиферромагнитным упорядочением в них магнитных моментов ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . Такие области не дают вклада в сигнал ЭПР, и суммарная интенсивность спектра падает.

#### 3.4. МАГНИТНЫЙ ДИПОЛЬНЫЙ ПЕРЕХОД В ИОНЕ НИКЕЛЯ

Влияние концентрации никеля на тонкую структуру оптических спектров поглощения и люминесценции  $\text{Ni}^{2+}$  наиболее ярко проявляется для магнитного дипольного перехода  ${}^3A_{2g}(F) \longleftrightarrow {}^3T_{2g}(F)$ , где наблюдаются бесфононные линии. На рис. 3.14 приведены спектры люминесценции при температуре 80 К для монокристаллов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ . При большей концентрации никеля в спектре люминесценции рядом с интенсивной линией  $E$ ,

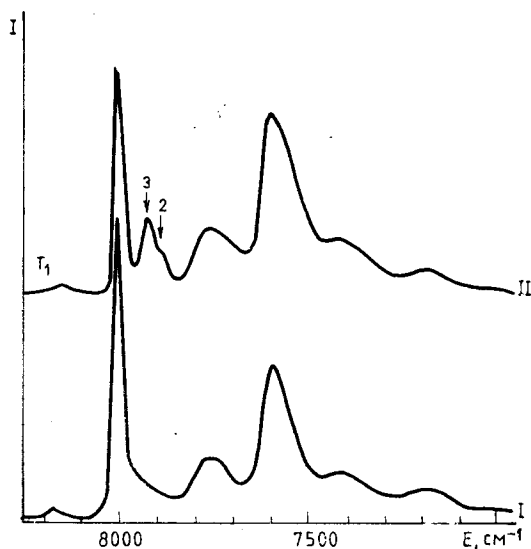


Рис. 3.14. Спектры люминесценции иона  $\text{Ni}^{2+}$  в монокристалле  $\text{NiMg}_{1-c}\text{O}$  в области электронного перехода  ${}^3T_{2g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$  при 80 К:  
I —  $c=0.01$ ; II —  $c=0.05$

обусловленной бесфононным переходом  $E({}^3T_{2g}) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$  в одиночном ионе  $\text{Ni}^{2+}$ , появляются дополнительные линии 2 и 3. Эти дополнительные линии относятся к бесфононным переходам в паре обменно-связанных ионов никеля [118]. При понижении температуры до 50 К интенсивность дополнительных линий возрастает (рис. 3.15) и видна еще одна бесфононная линия 1, обусловленная переходом в сложном комплексе ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . Как показывает температурная зависимость интенсивности бесфононных линий люминесценции, в монокристаллах  $\text{MgO}$ , легированных никелем (5%), наблюдаются бесфононные линии обменно-связанных пар и происходит передача энергии от одиночных ионов никеля к их парам. При температурах, при которых интенсивности всех бесфононных линий (1, 2, 3 и E) сравнимы между собой, происходит усложнение структуры электронно-колебательной части спектра.

На рис. 3.15 показаны энергетические расстояния между бесфононными и электронно-колебательными линиями. Видно, что каждая из дополнительных линий сопровождается электронно-колебательной полосой, которая описывается такими же энергиями фононов, что и для иона  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{MgO}$  [294].

Дополнительные линии, обусловленные обменно-связанными парами ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , наблюдаются также и в спектрах поглощения монокристаллов  $\text{NiMg}_{1-c}\text{O}$  (рис. 3.16). Электронные переходы в одиночном ионе  $\text{Ni}^{2+}$  с основного состояния  ${}^3A_{2g}(F)$  на возбужденный энергетический уровень  ${}^3T_{2g}(F)$ , расщепленный

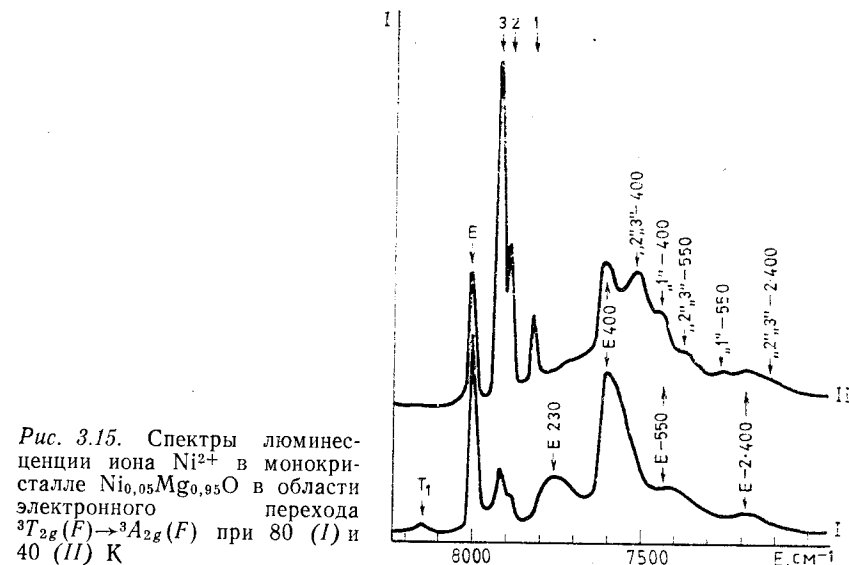


Рис. 3.15. Спектры люминесценции иона  $\text{Ni}^{2+}$  в монокристалле  $\text{Ni}_{0.05}\text{Mg}_{0.95}\text{O}$  в области электронного перехода  ${}^3T_{2g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$  при 80 (I) и 40 (II) К

спин-орбитальным взаимодействием ( $T_1$  и E), вызывают полосы поглощения 8182 и 8005  $\text{cm}^{-1}$ .

Дополнительные бесфононные линии, появляющиеся в спектре поглощения  $\text{NiMg}_{1-c}\text{O}$  при концентрации никеля  $c > 0.01$ , на рис. 3.16 обозначены цифрами 3—6. Линии 3, 4 относятся к бесфононному переходу  ${}^3A_{2g}, {}^3A_{2g}(F) \rightarrow E({}^3T_{2g}), {}^3A_{2g}$ , а линии 5, 6 — к бесфононному переходу  ${}^3A_{2g}, {}^3A_{2g}(F) \rightarrow T_1({}^3T_{2g}), {}^3A_{2g}$ . При увеличении концентрации никеля бесфононные линии как для одиночных ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , так и для обменно-связанных пар уширяются.

На рис. 3.17 представлены обзорные спектры поглощения и люминесценции монокристаллов  $\text{NiMg}_{1-c}\text{O}$ . Электронные переходы в одиночном ионе  $\text{Ni}^{2+}$  с основного состояния  ${}^3A_{2g}(F)$  на возбужденный энергетический уровень  ${}^3T_{2g}(F)$ , расщепленный спин-орбитальным взаимодействием, вызывают полосы поглощения  $A_2, T_2, T_1$  и E. Цифрами 0—4 обозначены полосы, обусловленные бесфононными переходами в более сложных комплексах ионов  $\text{Ni}^{2+}$  (на рис. 3.17 отмечены только линии, обусловленные переходами  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow E({}^3T_{2g})$  в ионе  $\text{Ni}^{2+}$ ).

Бесфононные линии обусловлены электронными переходами, во время которых колебательное состояние решетки не изменяется. При низких температурах, когда  $kT \ll h\nu_{\min}$  ( $\nu_{\min}$  — наименьшая из частот колебаний, взаимодействующих с электронным переходом), интенсивность бесфононной линии экспоненциально падает с повышением температуры тем быстрее, чем

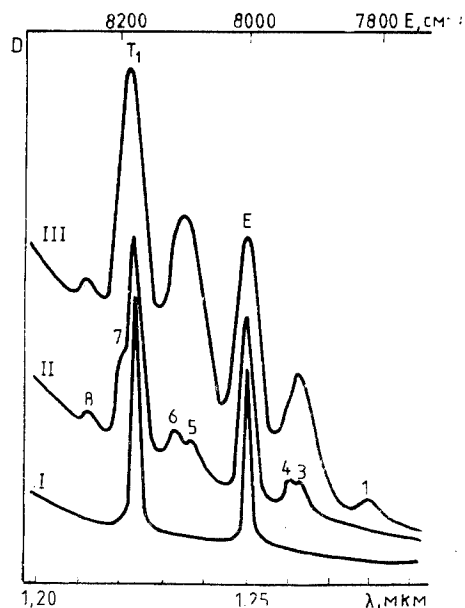


Рис. 3.16. Часть спектров оптического поглощения монокристаллов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  в области бесфононных переходов  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow T(^3T_{2g})$ ,  $E(^3T_{2g})$  при 15 К:  
I —  $c=0,01$ ; II —  $c=0,05$ ; III —  $c=0,1$

больше суммарные потери Стокса и чем меньше средний квант колебания  $h\nu$  [127].

Спектр излучения монокристалла  $\text{Ni}_{0,01}\text{Mg}_{0,99}\text{O}$  обусловлен в основном переходом  $E(^3T_{2g}) \rightarrow {}^3A_{2g}$  в одиночном ионе  $\text{Ni}^{2+}$ . Бесфононная линия люминесценции при этой концентрации никеля имеет практически постоянную интенсивность в интервале температур от 6 до 80 К, а при температуре выше 100 К происходит быстрый спад ее интенсивности [46, 47]. Интегральная интенсивность люминесценции, обусловленной электронным переходом  ${}^3T_{2g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$  в одиночном ионе  $\text{Ni}^{2+}$  (до 1%), незначительно зависит от температуры: в интервале температур от 6 до 300 К она увеличивается лишь на 15% (рис. 3.18) [46, 47]. Приблизительно такое же изменение интегральной интенсивности наблюдается и для полосы поглощения, обусловленной этим электронным переходом (см. рис. 3.11) [46, 47]. Такое незначительное изменение можно объяснить тем, что электронный переход  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$  в одиночном ионе  $\text{Ni}^{2+}$  не является чисто магнитным дипольным, а имеет частично электрический дипольный характер. Запрет по четности для электрического дипольного перехода может быть снят электронно-колебательным взаимодействием, поэтому вероятность данного перехода увеличивается с температурой.

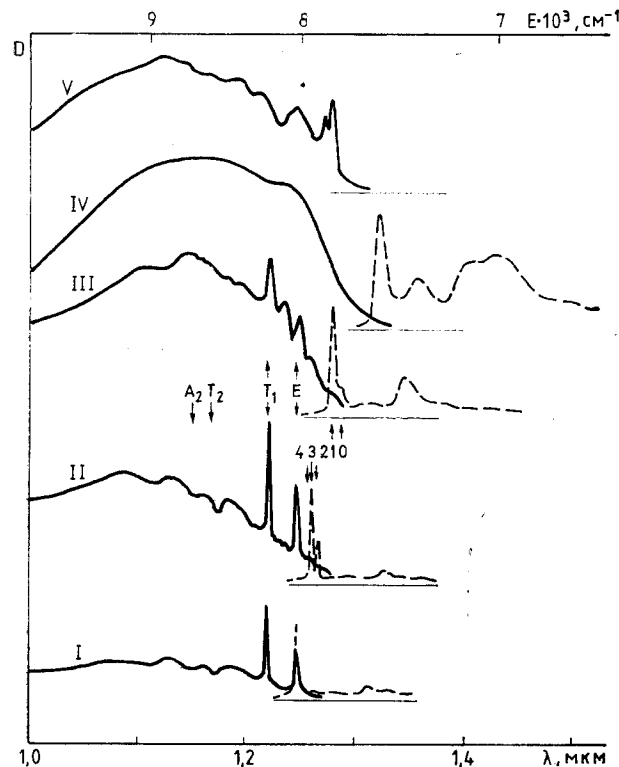


Рис. 3.17. Спектры оптического поглощения при 80 К (сплошные линии) и люминесценции при 10 К (штриховые линии) ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  в области электронного перехода  ${}^3A_{2g}(F) \leftrightarrow {}^3T_{2g}(F)$ :  
I —  $c=0,001$ ; II —  $c=0,05$ ; III —  $c=0,1$ ; IV —  $c=0,6$ ; V —  $c=1,0$

В спектре люминесценции монокристалла  $\text{Ni}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{O}$  при температуре 6 К видны только бесфононные линии  $7888\text{ см}^{-1}$  (2) и  $7921\text{ см}^{-1}$  (3) (см. рис. 3.15), обусловленные электронными переходами  $E(^3T_{2g})$ ,  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}$ ,  ${}^3A_{2g}(F)$  в паре обменно-связанных ионов  $\text{Ni}^{2+}$ .

При повышении температуры в спектре люминесценции происходят следующие изменения (см. рис. 3.18) [46, 47].

1. Интенсивность линий люминесценции обменно-связанных пар ионов  $\text{Ni}^{2+}$  уменьшается. При этом интенсивность линий 2 и 3 падает монотонно, интенсивность линии 4, которая не видна при температуре 6 К, увеличивается в интервале температур от 15 до 25 К, а при дальнейшем повышении температуры — уменьшается [46, 47]. Это объясняется тем, что соответствующий линии 4 электронный переход начинается не с основного

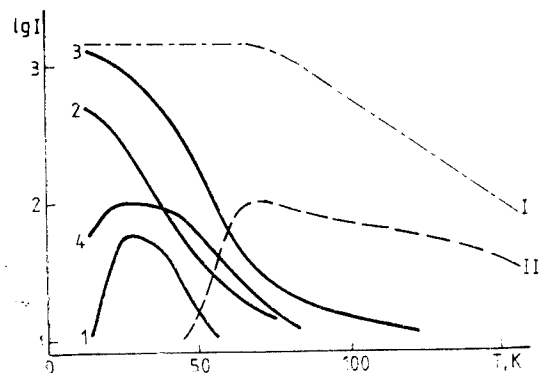


Рис. 3.18. Температурная зависимость интенсивности бесфононных линий люминесценции для электронного перехода  $E(^3T_{2g}) \rightarrow ^3A_{2g}(F)$  одиночного иона  $Ni^{2+}$  в монокристаллах  $Ni_{0,01}Mg_{0,99}O$  (I) и  $Ni_{0,05}Mg_{0,95}O$  (II): 1—4 — бесфононные переходы в более сложных центрах ионов  $Ni^{2+}$  в  $Ni_{0,05}Mg_{0,95}O$

подуровня пары обменно-связанных ионов никеля в состоянии  $E(^3T_{2g}), ^3A_{2g}(F)$ .

2. Интенсивность линии люминесценции  $7822\text{ см}^{-1}$  (I), обусловленной более сложным центром ионов  $Ni^{2+}$ , в интервале температур от 15 до 25 К заметно увеличивается.

3. Интенсивность линий люминесценции одиночных ионов  $Ni^{2+}$  при температуре выше 30 К заметно увеличивается. Таким образом, при концентрации никеля в монокристаллах  $Ni_cMg_{1-c}O$   $c < 0,10$ , когда существуют изолированные обменно-связанные пары ионов  $Ni^{2+}$ , происходит эффективная передача энергии от одиночных ионов  $Ni^{2+}$  к их парам и более сложным центрам. При концентрации никеля в монокристаллах  $Ni_cMg_{1-c}O$   $c > 0,40$ , когда наблюдается переход в магнитоупорядоченное состояние, люминесценция изолированных ионов  $Ni^{2+}$  и их пар отсутствует. Спектр излучения  $Ni_cMg_{1-c}O$  при  $c > 0,20$  состоит

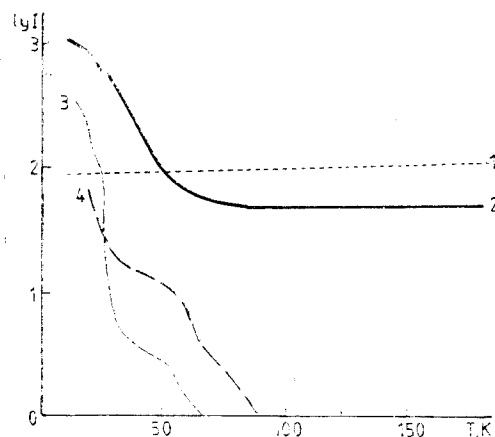
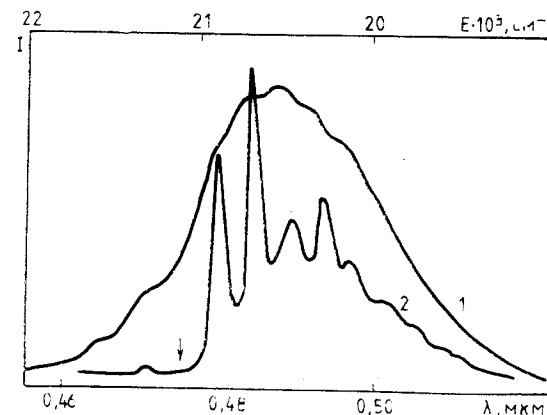


Рис. 3.19. Температурная зависимость интегральной интенсивности люминесценции в монокристаллах  $Ni_cMg_{1-c}O$  в области электронного перехода  $^3T_{2g}(F) \rightarrow ^3A_{2g}(F)$ : 1 —  $c=0,01$ ; 2 —  $c=0,05$ ; 3 —  $c=0,60$ ; 4 —  $c=0,78$ .

Рис. 3.20. Спектры люминесценции иона  $Ni^{2+}$  в монокристалле  $Ni_{0,01}Mg_{0,99}O$  в области электронного перехода  $^1T_{2g}(G) \rightarrow ^3A_{2g}(F)$  при 293 (I) и 80 (II) К



из одной широкой бесфононной линии, а также из связанной с ней электронно-колебательной полосы. Интенсивность люминесценции быстро уменьшается с температурой (рис. 3.19), и, например, для  $Ni_{0,60}Mg_{0,40}O$  при температуре 77 К люминесценция, обусловленная электронным переходом  $E(^3T_{2g}) \rightarrow ^3A_{2g}(F)$ , не наблюдается.

Ионы  $Ni^{2+}$  в монокристалле  $Ni_cMg_{1-c}O$  имеют полосу люминесценции в зеленой области спектра, обусловленную электронным переходом  $^1T_{1g}(G) \rightarrow ^3A_{2g}(F)$ . Этот переход имеет электрический дипольный характер. Бесфононные линии, вызванные чисто электронным переходом  $^1T_{1g}(G) \rightarrow ^3A_{2g}(F)$ , в спектре люминесценции ионов  $Ni^{2+}$  не появляются (рис. 3.20).

Таким образом, при объяснении зависимости оптических и магнитно-оптических свойств монокристаллов  $Ni_cMg_{1-c}O$  от концентрации никеля необходимо выделить три диапазона концентраций.

1.  $c < 0,01$ . В этой области концентраций обменным взаимодействием между ионами  $Ni^{2+}$  можно пренебречь. Спектр поглощения  $Ni_cMg_{1-c}O$  состоит из трех полос, связанных с  $d-d$ -переходами, разрешенными по спину. При температурах ниже 200 К наблюдается тонкая структура полос поглощения и люминесценции, которая объясняется спин-орбитальным и электрон-фононным взаимодействием.

2.  $0,01 < c < 0,10$ . В оптических спектрах поглощения и люминесценции  $Ni_cMg_{1-c}O$  при этих концентрациях наблюдаются бесфононные линии, принадлежащие как одиночным ионам  $Ni^{2+}$ , так и обменно-связанным парам  $Ni^{2+}-Ni^{2+}$ . Бесфононные линии этих центров с увеличением концентрации уширяются. Происходит также передача энергии от одиночных ионов  $Ni^{2+}$  к их парам и более сложным центрам.

В спектрах поглощения  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  наблюдаются дополнительные полосы, обусловленные переходами, запрещенными по спину. Исследования зависимости интенсивности этих полос от концентрации никеля и температуры показали, что запрет по спину для интеркомбинационных переходов в  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  снимается обменным взаимодействием.

3.  $0,20 < c < 0,99$ . В этой области концентраций наблюдается переход  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  в магнитоупорядоченное состояние при определенных температурах. Можно наблюдать доменную структуру. В температурной зависимости оптических спектров наблюдаются аномалии при температурах фазового перехода.

### 3.5. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Спектры поглощения монокристаллов  $\text{NiO}$  в области энергий 1,0—3,6 эВ состоят из нескольких полос (1,13; 1,75; 1,95; 2,15; 2,75; 2,95; 3,25; 3,52 эВ) [118], обусловленных  $d-d$ -переходами с основного состояния  ${}^3A_{2g}(F)$  на возбужденные энергетические уровни  ${}^3T_{2g}(F)$ ,  ${}^1E_g(D)$ ,  ${}^3T_{1g}(F)$ ,  ${}^1T_{2g}(D)$ ,  ${}^4A_{1g}(G)$ ,  ${}^3T_{1g}(P)$ ,  ${}^1T_{1g}(G)$  (см. диаграмму Танабе—Сугано на рис. 2.12). Коэффициенты поглощения в этих полосах для монокристаллов  $\text{NiO}$ , выращенных методом из расплава [279] и методом разложения галогенида никеля в парах воды [299], существенно различаются.

При температуре ниже 77 К наблюдается тонкая структура полос поглощения  $\text{NiO}$  во всех электронных переходах [118].

В сложной структуре спектра поглощения  $\text{NiO}$  в области электронного перехода  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$  выделяются две узкие линии поглощения, расстояние между которыми составляет  $39 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ . Это близко к значению энергии антиферромагнитного резонанса для  $\text{NiO}$ , наблюдаемого в нулевом магнитном поле в инфракрасной области при  $E = 36,6 \text{ см}^{-1}$  [172]. Поэтому было сделано предположение о том, что в формировании тонкой структуры спектра поглощения  $\text{NiO}$  в области магнитного дипольного перехода участвуют магноны с  $k=0$  [118]. Для подтверждения этого предположения была исследована зависимость тонкой структуры спектра поглощения  $\text{NiO}$  от концентрации кобальта. Известно, что для  $\text{NiO}$ , легированного кобальтом, полоса поглощения в далекой инфракрасной области, вызванная антиферромагнитным резонансом, уширяется и ее максимум смещается в сторону больших энергий при увеличении концентрации кобальта [273]. При исследовании тонкой структуры спектров поглощения  $\text{NiO} : \text{Co}$  было установлено, что интенсивность узкой линии экситон-магнонного перехода умень-

Таблица 3.3

Положение линий поглощения монокристаллов  $\text{NiO}$  и их идентификация в области магнитного дипольного перехода  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$

| Идентификация                              | $E, \text{ см}^{-1}$ |                    |
|--------------------------------------------|----------------------|--------------------|
|                                            | $T = 80 \text{ К}$   | $T = 30 \text{ К}$ |
| $f_{\text{э}}$                             | 7828                 | 7810               |
| $f_{\text{э}} + f_{\text{м}}$              | 7864                 | 7849               |
| $f'_{\text{э}}$                            |                      | 7909               |
| $f'_{\text{э}} + f_{\text{м}}$             | 8000                 | 7980               |
| $f_{\text{э}} + f_{\Phi_1}$                | 8037                 | 8025               |
| $f_{\text{э}} + f_{\Phi_1} + f_{\text{м}}$ | 8240                 | 8226               |
| $f_{\text{э}} + f_{\Phi_2}$                |                      | 8287               |
| $f_{\text{э}} + f_{\Phi_2} + f_{\text{м}}$ | 8387                 | 8363               |
| $f_{\text{э}} + 2f_{\Phi}$                 | 8428                 | 8420               |
|                                            | 8617                 | 8588               |

шается при увеличении концентрации кобальта, при этом разность энергий между экситонным и экситон-магнонным переходами увеличивается [273] (рис. 3.21).

Остальные линии в тонкой структуре спектра поглощения  $\text{NiO}$  в области магнитного дипольного перехода  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$  можно объяснить спин-орбитальным и экситон-фононным взаимодействием. По зависимостям спектра поглощения  $\text{NiO}$  от температуры и концентрации кобальта удалось достоверно идентифицировать его тонкую структуру в области магнитного дипольного перехода  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$  (табл. 3.3). В тонкой структуре других полос поглощения  $\text{NiO}$  линий, которые можно было бы отнести к чисто экситонным и экситон-магнонным переходам с участием магнонов с  $k=0$ , не наблюдается. Возможно, это связано с тем, что переход  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$  является магнитным дипольным, а все другие переходы в  $\text{NiO}$  — электрические дипольные.

Край собственного поглощения монокристалла  $\text{NiO}$  наблюдается при 4 эВ (коэффициент поглощения  $6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ ). В настоящее время нет единого мнения о природе края поглощения  $\text{NiO}$ . Обсуждаются следующие модели:

$$3d^8 \rightarrow 3d^7 4s \text{ [299];}$$

$$2\text{Ni}^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Ni}^{3+} + \text{Ni}^+ \text{ [84];}$$

$$\text{O}(2p) \rightarrow \text{Ni}(3s) \text{ [167];}$$

$$\text{O}(2p) \rightarrow \text{Ni}(3d) \text{ [271].}$$

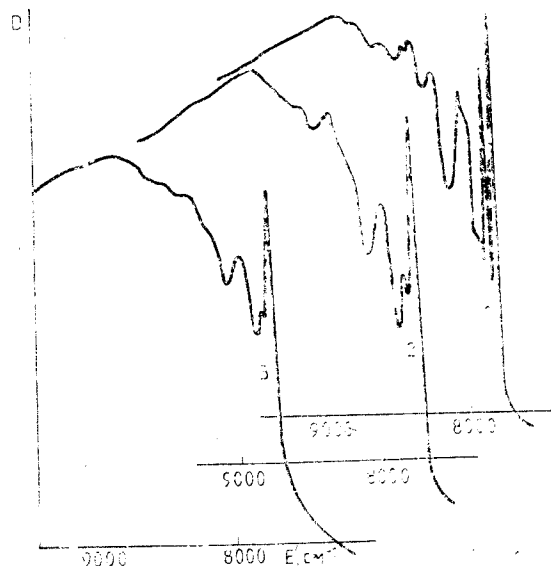


Рис. 3.21. Инфракрасный спектр оптического поглощения монокристаллов NiO с примесью кобальта:  
1 — NiO; 2 — 2% Co; 3 — 5% Co

В инфракрасной области спектра монокристаллы NiO имеют полосу поглощения при 0,24 эВ. Эту полосу относят к магнон-фононным взаимодействиям [279]. Теоретически был описан механизм поглощения NiO при 0,24 эВ, связанный с эффектами электрон-электронного рассеяния света при перевороте спина при магнитном упорядочении электронов в узкой энергетической 3d-зоне NiO [25].

Спектр поглощения монокристаллов MnO (рис. 3.22) состоит из шести полос (1,97; 2,5; 2,92; 3,2; 3,46; 3,52 эВ), обусловленных интеркомбинационными переходами в ионе  $Mn^{2+}$  с основного состояния  ${}^6A_{1g}(S)$  на возбужденные энергетические уровни  ${}^4T_{1g}(G)$ ,  ${}^4T_{2g}(G)$ ,  ${}^4E_g(G)$ ,  ${}^4A_{1g}(G)$ ,  ${}^4T_{2g}(D)$  (см. диаграмму Танабе—Сугано на рис. 2.8). Три самые коротковолновые из этих полос расположены на краю собственного поглощения, который в диапазоне температур 150—300 К смещается в область больших энергий, в диапазоне температур 160—140 К — в область меньших энергий, а при температуре ниже 90 К — снова в область больших энергий. Эта аномалия происходит в области фазового перехода MnO в антиферромагнитное состояние при  $T_N=144$  К [292]. Считается, что край поглощения связан с переходом электронов с d-уровней в зону проводимости  $E_c$  [190]. Параметры кристаллического поля, вычисленные по оптическому спектру поглощения MnO, следующие:  $Dq=979$  см $^{-1}$ ;  $B=786$  см $^{-1}$ ;  $C=3210$  см $^{-1}$  [86].

При температуре 4,2 К наблюдается тонкая структура полос поглощения, обусловленных электронными переходами  ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$ ,  ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4A_{1g}(G)$ ,  ${}^4E(D)$  [85]. Убедительно показано участие магнов и фононов ( $h\nu=268$  см $^{-1}$  и  $h\nu=550$  см $^{-1}$ ) в формировании тонкой структуры спектра поглощения MnO [22, 85].

Спектры отражения MnO были изучены в областях энергий 4—27 эВ [190] и 2—22 эВ [272], причем коэффициент отражения  $R$  по данным [190] превосходит  $R$  по данным [272] в 1,5 раза, что свидетельствует о хорошем качестве монокристаллов MnO, полученных методом ХТР. Спектр отражения состоит из дублета полос в области энергий 4—8 эВ, одной полосы — 9 эВ и одной полосы — 11—12 эВ. Были рассчитаны оптические константы  $R$ ,  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_\infty$ ,  $n$ ,  $k$  [272].

В спектре поглощения монокристаллов CoO при комнатной температуре наблюдались две полосы поглощения — 7810 и 18400 см $^{-1}$ , которые соответствуют электронным переходам с основного состояния  ${}^4T_{1g}(F)$  на возбужденные энергетические уровни  ${}^4T_{2g}(F)$  и  ${}^4T_{1g}(P)$  [122, 292]. Был проведен анализ спектра и определены следующие параметры кристаллического поля:  $Dq=888$  см $^{-1}$ ;  $B=780$  см $^{-1}$ . Переходы с основного состояния на дублетные (по мультиплетности) уровни при температуре 298 К слабые и плохо разрешенные, поэтому параметр  $C$  не определялся. В спектрах поглощения CoO при температуре 77 К наблюдались интеркомбинационные переходы. Экспериментально полученный спектр поглощения CoO [122] сравнивался с вычисленным по [317].

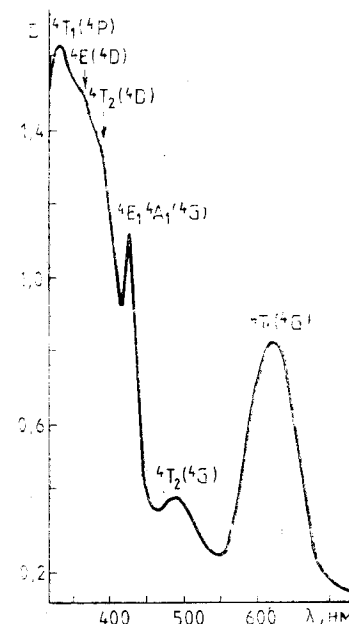


Рис. 3.22. Спектр оптического поглощения монокристалла MnO при 300 К

СОЗДАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ  
В ОКСИДАХ4.1. ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

Взаимодействие излучения с веществом представляет собой сложный процесс, в результате которого изменяются как характеристики излучения, так и свойства вещества. Рассмотрим только те процессы взаимодействия, которые представляют интерес для радиационной физики оксидов. При этом излучением будем называть легкие и тяжелые заряженные частицы (электроны, протоны,  $\alpha$ -частицы, атомы отдачи, быстрые ионы, осколки деления), нейтроны и кванты электромагнитного излучения (свет, рентгеновское и  $\gamma$ -излучение).

Вероятность различных процессов взаимодействия излучения с веществом зависит от энергии и типа излучения, а также от свойств вещества (атомного номера, массы и др.). Все процессы взаимодействия условно можно разделить на две группы: упругие и неупругие. В первом случае кинетическая энергия системы излучение—вещество не изменяется, а во втором случае часть кинетической энергии излучения затрачивается на изменение потенциальной энергии вещества, например на разрыв химических связей, возбуждение и ионизацию атомов и молекул. Подробное исследование процессов взаимодействия излучения с веществом дано, например, в монографиях [24, 148, 149].

Рассмотрение процессов взаимодействия ограничено типами и энергией излучения, характерными для источников, обычно используемых в радиационной физике твердого тела (ядерные реакторы, ускорители электронов и ионов и др.).

## 4.1.1. Упругое рассеяние

Упругие столкновения могут быть описаны законами классической механики с учетом законов сохранения энергии и импульса для твердых шаров или при рассеянии заряженных частиц в кулоновском поле. Например, при упругом рассеянии быстрых частиц массой  $m_1$ , зарядом  $ze$  и энергией  $E$  атомами массой  $m_2$  и зарядом  $Ze$  (энергия атома до столкновения счи-

тается равной нулю) получаем, что энергия атома отдачи, рассеянного под углом  $\varphi$  к направлению движения быстрой частицы массой  $m_1$ ,

$$T = \frac{4m_1m_2}{(m_1+m_2)^2} E \cos^2\varphi. \quad (4.1)$$

Максимальная энергия атома отдачи

$$T_{\max} = \frac{4m_1m_2}{(m_1+m_2)^2} E, \quad (4.2)$$

а средняя энергия атома отдачи при изотропном рассеянии

$$\bar{T} = \frac{1}{2} T_{\max}. \quad (4.3)$$

Если первичной частицей является быстрый нейтрон с энергией  $E_n$  и массой 1 (в единицах атомных масс), то, обозначая  $m_2 \doteq m$ , из (4.2) получаем

$$T_{\max} = \frac{4m}{(1+m)^2} E_n. \quad (4.4)$$

В большинстве случаев (и для кислорода, и для переходных металлов группы железа) упругое рассеяние быстрых нейтронов анизотропно и средняя энергия атома отдачи меньше на 0,6 (фактор анизотропии) [49], т. е.  $\bar{T} \approx 0,3 T_{\max}$ .

В радиационной физике важной характеристикой является энергетическое распределение атомов отдачи. Оно существенно зависит от взаимодействия между частицами массами  $m_1$  и  $m_2$ . Приближение упругого столкновения твердых шаров применимо, если [155]

$$\frac{Ze^2}{2E_K} \geq b, \quad (4.5)$$

где  $b$  — прицельное расстояние:

$$b = \frac{2zZe^2}{m_{\text{пр}}v^2}; \quad (4.6)$$

$E_K$  — энергия ионизации  $K$ -электрона;  $m_{\text{пр}} = \frac{m_1m_2}{(m_1+m_2)}$  — приведенная масса;  $v$  — скорость частицы массой  $m_1$ . В первом приближении  $b \approx 30 Z^{1/3}$  эВ. Модель твердых шаров применима для веществ с большим атомным номером  $Z$ . С увеличением энергии атома отдачи более предпочтительной становится модель Резерфордовского рассеяния (рис. 4.1) [155].

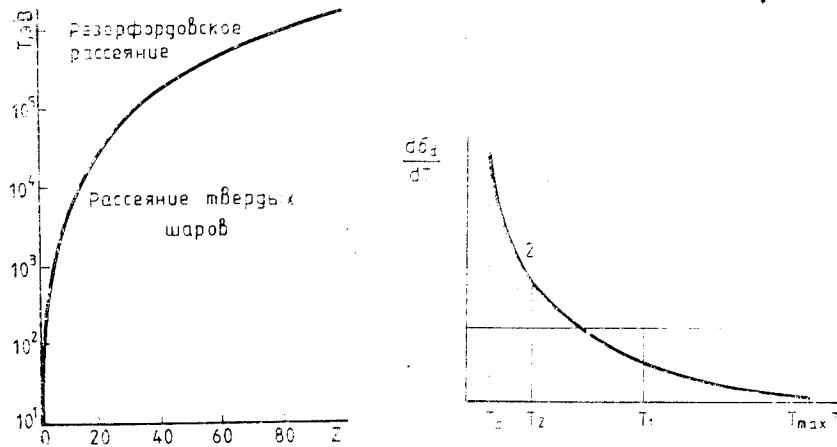


Рис. 4.1. Зависимость граничного значения энергии первично смещенных атомов для оценки возможности применения модели рассеяния твердых шаров или модели резерфордовского рассеяния от атомного номера вещества [155]

Рис. 4.2. Энергетическое распределение атомов отдачи в модели рассеяния твердых шаров (4.4) (1) и в модели резерфордовского рассеяния (4.8) (2)

Например, для тяжелых заряженных частиц с энергиями, не превышающими 1 МэВ, применимо приближение твердых шаров. Для легких частиц с энергией более 1 МэВ применимо резерфордовское рассеяние в кулоновском поле

$$V(r) = \frac{zZe^2}{r},$$

где  $r$  — расстояние между взаимодействующими частицами. Сечение резерфордовского рассеяния с передачей атому отдачи энергии от  $T_d$  до  $T_{\max}$

$$\sigma_R = \int_{T_d}^{T_{\max}} \frac{d\sigma(E, T)}{dT} dT = \frac{\pi z^2 Z^2 e^4 m_1 (T_{\max} - T_d)}{Em_2 T_d T_{\max}}. \quad (4.7)$$

В этом случае средняя кинетическая энергия первично выбитого атома

$$\bar{T}_R = \frac{1}{\sigma_R} \int_{T_d}^{T_{\max}} T \frac{d\sigma}{dT} dT = \frac{T_d \ln \frac{T_{\max}}{T_d}}{1 - \frac{T_d}{T_{\max}}}, \quad (4.8)$$

т. е.  $\bar{T} \ll \frac{1}{2} T_{\max}$  (большинство атомов отдачи имеет малые энергии) (рис. 4.2) [71]. Для более точных расчетов и для энергий

частиц, при которых приближения идеальных шаров и резерфордовского рассеяния являются слишком грубыми, применяются различные приближенные потенциалы. Наиболее распространенным является потенциал Борна—Майера [155]

$$V(r) = a_{BM} \exp(-r/b_{BM}), \quad (4.9)$$

который учитывает отталкивание заполненных электронных оболочек ( $a_{BM}$  и  $b_{BM}$  — постоянные). Для определения  $a_{BM}$  (эВ) и  $b_{BM}$  (нм) можно использовать эмпирические формулы [155]

$$a_{BM} = 2,58 \cdot 10^{-5} (zZ)^{1/4};$$

$$b_{BM} = \frac{1,5a_0}{(zZ)^{1/6}}, \quad (4.10)$$

где  $a_0 = 0,53 \cdot 10^{-8}$  см — радиус Бора.

В случае упругого рассеяния быстрых электронов ( $m_1 = m_0$ ,  $z = 1$ ) используется формула Резерфорда с поправками, предложенными Мак-Кинли и Фешбахом [270], т. е. полное сечение упругого рассеяния с передачей энергии атому отдачи  $T_d \leq T \leq T_{\max}$

$$\sigma_d = \frac{\pi Z^2 e^4}{m_0^2 c^4} \frac{1 - \beta^2}{\beta^4} \left\{ \frac{T_{\max}}{T_d} - 1 - \beta^2 \ln \left( \frac{T_{\max}}{T_d} \right) + \frac{\pi Z}{137} \beta \left[ 2 \left( \frac{T_{\max}}{T_d} \right)^{1/2} - 2 - \ln \left( \frac{T_{\max}}{T_d} \right) \right] \right\}, \quad (4.11)$$

где  $\beta = v/c$  ( $c$  — скорость света);

$$T_{\max} = \frac{2E}{m_2 c^2} (E + 2m_0 c^2).$$

При больших энергиях электронов  $E \gg m_0 c^2$  сечение упругого рассеяния стремится к асимптотическому значению

$$\sigma_d = \frac{2\pi e^4 Z^2}{m_2 c^2 T_d}. \quad (4.12)$$

Для оксидов переходных металлов группы железа формула (4.11) достаточно точна ( $\sim 1\%$ ), а для более тяжелых атомов вводятся дополнительные поправки [198].

#### 4.1.2. Ионизационные потери

Для всех типов излучения (за исключением быстрых нейтронов) потери энергии определяются в основном неупругими процессами, из которых наиболее существенными являются ионизационные процессы.

Для заряженных частиц вследствие кулоновского взаимодействия часть кинетической энергии первичной частицы передается электронной оболочке, и в зависимости от величины передаваемой энергии происходит возбуждение или ионизация атома. Такие потери энергии первичной частицы являются ионизационными. Ионизационные потери

$$-\frac{dE}{dx} = n_e \frac{4\pi z^2 e^4}{m_0 v^2} \ln \left( \frac{2m_0 v^2}{I} \right), \quad (4.13)$$

где  $n_e$  — плотность электронов в веществе;  $I$  — ионизационный потенциал ( $I \approx 11,5Z$  эВ);  $m_0$  — масса электрона.

В первом приближении можно считать, что для электронов с энергиями  $10^4$ — $10^6$  эВ вероятность упругого рассеяния составляет 5%, вероятность ионизации — 35% и вероятность возбуждения — 60%. С первым процессом связано образование дефектов решетки (пар Френкеля), со вторым — создание неравновесных носителей заряда, а с третьим — испускание электромагнитного излучения и передача энергии колебаниям решетки.

Из всех видов взаимодействия  $\gamma$ -излучения с веществом выделяем фотоэлектрическое поглощение и комптоновское рассеяние.

В результате фотоэлектрического поглощения  $\gamma$ -кванта с энергией  $E_\gamma$  возникает фотоэлектрон с энергией

$$T_\Phi = E_\gamma - E_i, \quad (4.14)$$

где  $E_i$  — энергия связи электрона на оболочках  $K$ ,  $L$  и др. Вероятность этого процесса  $\sigma_t$  зависит от энергии  $\gamma$ -излучения и  $Z$  вещества. В первом приближении  $\sigma_t \approx Z^3 E_\gamma^{-2}$  [24]. Энергия возбуждения  $E_i$  освобождается путем двух конкурирующих процессов — испусканием характеристического рентгеновского излучения с энергией  $E_i$  и (или) испусканием оже-электронов, когда энергия возбуждения передается внешним электронным оболочкам и образуются многократно ионизированные атомы.

В случае комптоновского рассеяния часть энергии  $\gamma$ -кванта передается слабо связанным электронам. Энергия  $\gamma$ -кванта, рассеянного под углом  $\theta$  (в единицах энергии покоя электрона  $m_0 c^2 = 0,511$  МэВ),

$$E_\gamma' = \frac{E_\gamma}{1 + E_\gamma(1 - \cos \theta)}, \quad (4.15)$$

а энергия электрона отдачи (комптоновского электрона)

$$T_K = E_\gamma - E_\gamma'. \quad (4.16)$$

Энергия комптоновских электронов имеет непрерывное распределение от 0 до  $2E_\gamma^2/(1+2E_\gamma)$ .

Таблица 4.1

Зависимость эффективных сечений комптоновского рассеяния, фотоэлектрического поглощения и коэффициентов ослабления от энергии  $\gamma$ -излучения для кислорода и железа

| $E_\gamma$ , МэВ | $\sigma_K \cdot 10^{-24}$ , см <sup>2</sup> /атом |       | $\sigma_e \cdot 10^{-24}$ , см <sup>2</sup> /атом |       | $\mu$ , см <sup>2</sup> /г |       |
|------------------|---------------------------------------------------|-------|---------------------------------------------------|-------|----------------------------|-------|
|                  | O                                                 | Fe    | O                                                 | Fe    | O                          | Fe    |
| 0,01             | 5,12                                              | 16,64 | 1,46                                              | 16500 | 5,69                       | 178   |
| 0,015            | 5,03                                              | 16,35 | 39,6                                              | 5380  | 1,68                       | 58,2  |
| 0,02             | 4,94                                              | 16,07 | 15,4                                              | 2380  | 0,766                      | 25,8  |
| 0,03             | 4,78                                              | 15,52 | 4,05                                              | 729   | 0,344                      | 8,03  |
| 0,04             | 4,62                                              | 14,93 | 1,55                                              | 308   | 0,232                      | 3,48  |
| 0,06             | 4,37                                              | 14,20 | 0,40                                              | 91    | 0,180                      | 1,13  |
| 0,08             | 4,14                                              | 13,44 | 0,15                                              | 38    | 0,162                      | 0,555 |
| 0,10             | 3,94                                              | 12,82 | 0,071                                             | 19,4  | 0,151                      | 0,344 |
| 0,15             | 3,55                                              | 11,53 | 0,020                                             | 5,4   | 0,134                      | 0,183 |
| 0,20             | 3,25                                              | 10,57 | 0,010                                             | 2,23  | 0,123                      | 0,138 |
| 0,30             | 2,83                                              | 9,19  | —                                                 | 0,66  | 0,107                      | 0,106 |
| 0,40             | 2,53                                              | 8,23  | —                                                 | 0,29  | 0,095                      | 0,092 |
| 0,50             | 2,31                                              | 7,52  | —                                                 | 0,16  | 0,087                      | 0,083 |
| 0,60             | 2,14                                              | 6,96  | —                                                 | 0,10  | 0,081                      | 0,077 |
| 0,80             | 1,88                                              | 6,11  | —                                                 | 0,05  | 0,071                      | 0,066 |
| 1,00             | 1,69                                              | 5,49  | —                                                 | 0,03  | 0,064                      | 0,060 |
| 1,5              | 1,373                                             | 4,46  | —                                                 | —     | 0,052                      | 0,049 |
| 2,0              | 1,171                                             | 3,81  | —                                                 | —     | 0,045                      | 0,042 |
| 3,0              | 0,921                                             | 2,99  | —                                                 | —     | 0,036                      | 0,036 |
| 4,0              | 0,768                                             | 2,50  | —                                                 | —     | 0,031                      | 0,033 |
| 5,0              | 0,663                                             | 2,15  | —                                                 | —     | 0,028                      | 0,03  |

Вероятность процесса определяется формулой Клейна—Нишины—Тамма. Энергетическое распределение комптоновских электронов выражается соотношением [148]

$$\frac{d\sigma_K}{dT} = \frac{\pi r_0^2 m_0 c^2}{E_\gamma^2} \left\{ 2 + \left( \frac{T_K}{E_\gamma - T_K} \right)^2 \left[ \frac{m_0^2 c^4}{E_\gamma^2} + \frac{E_\gamma - T_K}{E_\gamma} - \frac{2m_0 c^2}{E_\gamma} \left( \frac{E_\gamma - T_K}{T_K} \right) \right] \right\}, \quad (4.17)$$

где  $r_0 = 2,82 \cdot 10^{-13}$  см;  $E_\gamma$  — в единицах  $m_0 c^2$ .

Эффективные сечения взаимодействия и коэффициенты ослабления  $\mu$  для кислорода и железа зависят от энергии  $\gamma$ -излучения (табл. 4.1). Сечения взаимодействия для других металлов группы железа мало отличаются от таковых для кислорода и железа.

### 4.1.3. Наведенная активность

При нейтронном облучении вещества кроме упругих столкновений необходимо учитывать ядерные реакции, в результате которых облучаемое вещество становится радиоактивным и в некоторых случаях появляются примеси — продукты радиоактивного распада. Наведенная активность образца массой  $m$ , массовым числом  $M$  и распространенностью  $K_p$  (%) за время облучения  $t$  нейтронами плотностью потока  $\phi$  ( $\text{н}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ ), энергией  $E_n$  при сечении реакции  $\sigma(E_n)$  определяется по формуле

$$A = \frac{N_A m K_p}{M} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{0,0693t}{T_{1/2}}\right) \right] \int_0^\infty \phi(E_n) \sigma(E_n) dE_n, \quad (4.18)$$

где  $T_{1/2}$  — период полураспада изотопа  $M$ ;  $N_A$  — число Авогадро;  $\int_0^\infty \phi(E_n) \sigma(E_n) dE_n$  — активационный интеграл.

После облучения с учетом того, что за время  $t$  уменьшается активность каждого изотопа элементов, составляющих оксид, активность образца уменьшается по экспоненциальному закону

$$A(t) = \sum_{i=1}^n A^i \exp\left(-\frac{0,0693t}{T_{1/2}^i}\right), \quad (4.19)$$

где  $A^i$ ,  $T_{1/2}^i$  — соответственно наведенная активность и период полураспада, относящиеся к  $i$ -му изотопу.

Основные ядерные характеристики изотопов оксидов переходных металлов группы железа и оксидов ЦЗМ приведены в приложении. Среди оксидов переходных металлов и оксидов ЦЗМ нет изотопов с очень большими сечениями захвата тепловых нейтронов, поэтому эффектом в результате ядерных реакций легирования можно пренебречь.

Создание наведенной радиоактивности облучением быстрыми, резонансными и тепловыми нейтронами является чувствительной методикой определения основного состава и примесей в оксидах. Методики нейтронно-активационного анализа определения состава ферритовых материалов, в том числе и некоторых оксидов переходных металлов группы железа и оксидов ЦЗМ, изложены в [133]. С целью оценки стехиометричности и однофазности монокристаллов твердых растворов в главе 1 были использованы результаты нейтронно-активационного анализа. Разнообразная нейтронно-активационная методика (облучение быстрыми и тепловыми нейтронами, создание короткоживущих изотопов и др.) была применена для определения концентрации примесей металлов группы железа в монокри-

сталлах оксида магния, полученных по различным технологиям и с применением разного сырья. Сравнение результатов измерений (см. табл. 6.1) показало, что примесями кобальта и скандия можно пренебречь, количество примесей железа наибольшее, в отдельных монокристаллах относительно много хрома и марганца.

При оценке влияния нейтронов на свойства вещества следует учитывать также процесс неупругого рассеяния быстрых нейтронов. В этом случае часть кинетической энергии нейтрона передается ядрам атомов вещества. Энергия возбуждения ядер снимается испусканием  $\gamma$ -кванта или передачей энергии возбуждения электронной оболочке с испусканием электронов внутренней конверсии. В результате этого процесса возможно образование смещенных атомов, неравновесных носителей заряда, многократно ионизированных атомов.

В результате воздействия излучения в веществе возникают обратимые и необратимые изменения, которые зависят от свойств излучения и свойств вещества, а также от температуры облучения.

## 4.2. ТОЧЕЧНЫЕ РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ

Основной причиной необратимых изменений в оксидах металлов при воздействии излучения являются простые и сложные радиационные дефекты. Наиболее распространенными радиационными дефектами являются вакансии  $v$  и межузельный атом  $i$  (пара Френкеля). Для создания пары Френкеля необходимо, чтобы атом в узле кристаллической решетки в процессе взаимодействия с излучением получил энергию больше пороговой энергии  $T_d$ . Пороговая энергия смещения  $T_d$  зависит от свойств вещества, в том числе от кристаллографического направления, а также от типа и энергии излучения. Впервые пороговая энергия была введена Зейтцем [306] и принята равной 25 эВ, т. е. четырехкратной энергии сублимации кристалла. Для оценки  $T_d$  были использованы также другие приближения, однако точные теоретические расчеты пороговой энергии отсутствуют. Анализ образования разделенных пар Френкеля был проведен В. Л. Винецким [36].

### 4.2.1. Механизмы создания точечных дефектов

В зависимости от типа и энергии излучения атом вещества может получать дополнительную кинетическую энергию  $T = 0 - T_{\text{max}}$ . Если полученная энергия меньше  $T_d$ , то увеличива-

ется амплитуда колебаний атома около равновесного положения. При приближении энергии атома  $T$  к пороговой энергии  $T_d$  атом оставляет узел решетки и переходит в зону неустойчивости. В пределах зоны неустойчивости возможна атермическая рекомбинация пары Френкеля с выделением энергии.

Идея о существовании зоны неустойчивости впервые была предложена для металлов при машинном моделировании радиационных дефектов [213]. Позже она была изучена более подробно. Для полупроводников и оксидов с «рыхлой структурой», т. е. содержащих стехиометрические вакансии, был показан эффект зоны неустойчивости [56, 76—78]. Экспериментально было показано, что эти соединения имеют аномально большую радиационную стойкость [76—78, 253, 254].

Если энергия атома отдачи  $T \gg T_d$ , то вероятность необратимого смещения больше нуля, но меньше единицы. В первой модели Кинчина—Пиза [66] было принято, что при  $T < T_d$  нет смещенного атома, а при  $T \geq T_d$  он есть. За зоной неустойчивости существует зона, где имеется связанная пара Френкеля — метастабильная связанная пара  $i-v$ , параметры которой отличаются от параметров разделенных  $i$  и  $v$ . Далее возможна еще генетическая пара  $i-v$ , где расстояние между  $i$  и  $v$  в среднем больше, чем для связанной пары, и меньше, чем для разделенной пары. Такая схема является весьма условной, но она качественно объясняет изменение вероятности смещения атома вблизи  $T_d$  [35].

Для ряда ионных кристаллов, например для галогенидов щелочных металлов, смещенные атомы образуются и при распаде высокоэнергетических электронных возбуждений. Для этого необходимо, чтобы энергия возбуждения была больше пороговой энергии, время жизни электронного возбуждения было достаточно велико для необратимого смещения атома из узла решетки и энергия атома отдачи передавалась в виде динамического краудина другим атомам решетки, образуя таким образом разделенные  $i$  и  $v$  [99] (т. е. передача энергии и массы по цепочке плотно упакованного ряда атомов в решетке кристалла).

Создание дефектов Френкеля в галогенидах щелочных металлов путем распада электронных возбуждений изложено в обзорах [69, 99, 100]. Пока нет убедительных данных о возможности применения этого механизма для кислородсодержащих ионных кристаллов, хотя нет сомнения в роли подпороговых эффектов в полупроводниках [68, 69, 106].

При облучении вещества быстрыми нейтронами с энергией спектра деления  $^{235}\text{U}$  или  $^{239}\text{Pu}$  (средняя энергия нейтронов  $\sim 2$  МэВ) энергия атомов отдачи не превышает 1 МэВ. Для кислорода  $T_{\max} = 0,221$  Е, а для железа  $T_{\max} = 0,069$  МэВ. Та-

ким образом, скорость первично выбитых атомов не превышает  $10^6$  см/с. Это означает, что электронная оболочка адиабатически увлекается с ядром, так как скорость орбитального движения электронов больше, чем скорость атома отдачи. В ионных кристаллах, в том числе и в оксидах переходных металлов, атомами отдачи являются положительные и отрицательные ионы. Процесс отдачи не приводит к изменению валентности иона, и электроны находятся в основных энергетических состояниях.

Кристалл, содержащий радиационные дефекты, является термодинамически неравновесной системой. Повышение температуры кристалла приводит к отжигу дефектов и к выделению запасенной энергии, т. е. кристалл переходит в состояние с меньшей свободной энергией. Выделение энергии обычно происходит в виде тепла, но в некоторых случаях наблюдается термолюминесценция облученных кристаллов. При создании радиационных дефектов часть поглощенной энергии также переходит в тепло. Таким образом, тепловыделение является общим процессом, сопровождающим создание и рекомбинацию радиационных дефектов.

При анализе радиационно-стимулированных диффузионных процессов и других радиационных эффектов В. Л. Инденбом [64] была предложена гипотеза о «радиационной тряске». Сущность ее состоит в том, что каждая пара Френкеля, рождаясь и рекомбинируя, испускает медленно затухающую с расстоянием продольную упругую волну, которая может передавать атому вещества, в частности примесям, дополнительную энергию. Этот эффект особенно сильным должен быть во время облучения при рекомбинации неустойчивых пар Френкеля, концентрация которых часто намного превышает концентрацию разделенных пар. Эта гипотеза была подтверждена машинным экспериментом — моделированием на ЭВМ радиационных дефектов в металлах [55] и экспериментом при изучении распада автолокализованных экситонов в щелочно-галогидных кристаллах [3].

Радиационные повреждения характеризуются кроме пороговой энергии  $T_d$  каскадной функцией  $\nu(T)$ . Функция позволяет определить общее количество пар Френкеля, созданных первичным атомом отдачи с энергией  $T > T_d$ . В модели Кинчина—Пиза [66] было предложено

$$\nu(T) = \begin{cases} 0, & \text{если } T < T_d; \\ 1, & \text{если } T_d < T < 2T_d; \\ T/T_d, & \text{если } T > 2T_d. \end{cases} \quad (4.20)$$

Эта модель была дополнена с учетом того, что часть энергии  $T$  тратится на ионизационные процессы [307]. Для этого ввели

$T'$  и  $\nu(T) = T'/2T_d$ . Энергия первично выбитого атома тратится на упругие столкновения, если  $T < T'$ , и на ионизационные процессы, если  $T > T'$ . На основании теории Линдхарда [260] было предложено [280], что если  $T \gg T_d$ , то  $\nu(T) = 0,8T'/2T_d$ . Для электронного облучения, когда  $T = 100-1000$  эВ, можно использовать  $\nu(T) = 0$  при  $T \leq 0,6T_d$ ;  $\nu(T) = 1$  при  $T > 6T_d$ . При  $T = 0,6T_d - 6T_d$  имеются более сложные выражения для каскадной функции.

Был проведен расчет энергии  $T_d^*$  (пороговой энергии  $T_d$ ) при  $\nu(T) = 1$  для  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

$$T_d^* = T_d \left[ \left( \frac{z_1 z_2}{\sqrt{z_1 + \sqrt{z_2}}} \right)^{1/2} \frac{K_2 M_1}{M_2} + K_1 T \right], \quad (4.21)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — постоянные, для оценки которых необходимы экспериментальные данные;  $z_1$ ,  $z_2$  и  $M_1$ ,  $M_2$  относятся к кислороду и кремнию или алюминию соответственно [62].

#### 4.2.2. Расчеты концентрации точечных дефектов

Для расчетов концентрации дефектов Френкеля, созданных в оксидах излучением в процессе упругих столкновений, можно использовать формулу

$$n_d = \sum_i a_i n_{d_i}, \quad (4.22)$$

где  $a_i$  — относительные доли компонентов  $i$ ;  $n_{d_i}$  — концентрация смещенных  $i$ -х атомов. Аддитивность применяется в случаях, когда эффектами кристаллической структуры (каналированием и фокусировкой) можно пренебречь.

Для каждого компонента оксида

$$n_d = \int \sigma_d(E, T_d) \varphi(E) \nu(T) dE. \quad (4.23)$$

Для оксидов переходных металлов, содержащих атомы с разными массами и пороговыми энергиями  $T_d$ , расчеты концентрации дефектов Френкеля более сложные [170, 209]. Методика расчета радиационных повреждений в многокомпонентных оксидах рассмотрена в [30].

Рассмотрим расчеты эффективности сечения смещения для атомов, входящих в состав оксидов при электронном,  $\gamma$ - и нейтронном облучении [102].

**Электронное облучение** создает дефекты Френкеля в процессах упругого столкновения, вероятность которого описывается формулой Мак-Кинли—Фешбаха (4.17). Сечение образования дефектов Френкеля зависит от энергии электронов для кислорода и железа (рис. 4.3). С ростом энергии электронов и сни-

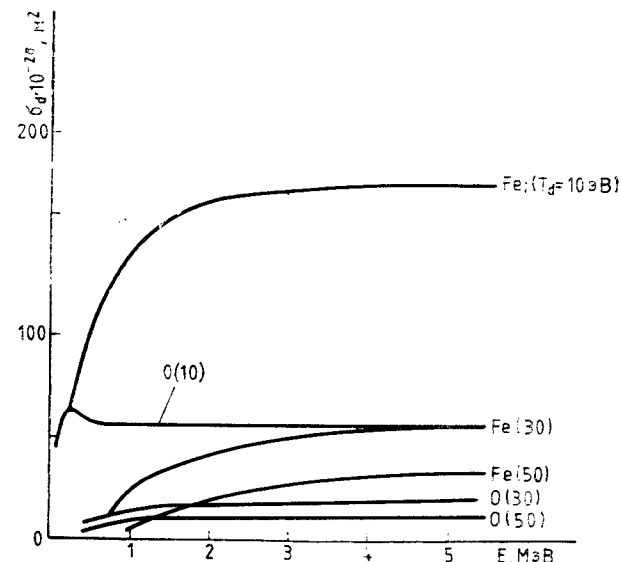


Рис. 4.3. Зависимость эффективного сечения смещения от энергии электронов для кислорода и железа и для различных значений пороговой энергии смещения

жением пороговой энергии сечение увеличивается, достигая насыщения при 2—3 МэВ.

При определении концентрации созданных дефектов в толстых образцах, когда необходимо учитывать потери энергии на неупругие процессы и изменение плотности потока электронов по толщине образца, используется формула

$$n_d = \int \nu(T) \sigma_d \frac{dE}{-dE/dx}, \quad (4.24)$$

где  $-dE/dx$  — удельные потери энергии электронов, которые могут быть вычислены при помощи эмпирических формул [24].

**$\gamma$ -Облучение** создает смещенные атомы косвенным путем через упругие столкновения вторичных электронов (в основном комптоновских электронов). Для расчета концентрации созданных дефектов применяется формула Мак-Кинли—Фешбаха (4.17) с учетом энергетического распределения комптоновских электронов. Для упрощения вычислений весь энергетический спектр электронов разделяется на  $n$  интервалов и принимается, что каждый интервал характеризуется своей энергией электронов. Были проведены расчеты сечения смещения атомов различных элементов под действием  $\gamma$ -облучения (табл. 4.2) [102].

Таблица 4.2

Эффективные сечения образования дефектов Френкеля под действием  $\gamma$ -облучения ( $E=1,2$  МэВ)

| Элемент | Z  | $\sigma_d \cdot 10^{-28}, \text{ м}^2$ |                     | Элемент | Z  | $\sigma_d \cdot 10^{-28}, \text{ м}^2$ |                     |
|---------|----|----------------------------------------|---------------------|---------|----|----------------------------------------|---------------------|
|         |    | $T_d=20 \text{ эВ}$                    | $T_d=50 \text{ эВ}$ |         |    | $T_d=20 \text{ эВ}$                    | $T_d=50 \text{ эВ}$ |
| Be      | 4  | 0,164                                  | 0,035               | Mn      | 25 | 0,217                                  | 0,003               |
| O       | 8  | 0,278                                  | 0,042               | Fe      | 26 | 0,226                                  | 0,003               |
| Mg      | 12 | 0,308                                  | 0,032               | Co      | 27 | 0,210                                  | 0,002               |
| Ca      | 20 | 0,310                                  | 0,014               | Ni      | 28 | 0,231                                  | 0,002               |
| Sc      | 21 | 0,257                                  | 0,009               | Cu      | 29 | 0,195                                  | 0,001               |
| Ti      | 22 | 0,241                                  | 0,007               | Zn      | 30 | 0,192                                  | 0,001               |
| V       | 23 | 0,224                                  | 0,005               | Sr      | 38 | 0,110                                  | $10^{-5}$           |
| Cr      | 24 | 0,232                                  | 0,004               | Ba      | 56 | 0,021                                  | —                   |

Нейтронное облучение создает атомы отдачи, энергия и количество которых зависят от энергии нейтронов. При облучении в реакторе на тепловых нейтронах, имеющих непрерывный спектр нейтронов  $\bar{T} \approx 1/E_n^2$ , в энергетическом распределении атомов отдачи преобладают атомы отдачи с малыми энергиями (см. рис. 4.2). С увеличением энергии нейтронов (тяжелых частиц) энергия атома отдачи увеличивается. Минимальная энергия нейтрона при  $T_d=25$  эВ, необходимая для создания смещенного атома железа, равна 363 эВ, а для создания смещенного атома кислорода — 113 эВ.

В радиационной физике принята минимальная энергия нейтронов 0,1 МэВ, так как считается, что в спектре нейтронов реакторов достаточно учитывать нейтроны с энергией больше 0,1 МэВ для расчета смещенных атомов в упругих столкновениях. Исключением являются ядерные реакции, имеющие достаточно большое сечение, на тепловых и резонансных нейтронах с энергией меньше 0,1 МэВ.

Трудности в расчетах концентрации смещенных атомов при нейтронном облучении в основном связаны с недостаточным знанием спектра нейтронов и сечения упругого столкновения и с приближенностью формул для каскадной функции. В оксидах металлов первично выбитым атомом является легкий атом кислорода, имеющий относительно большую энергию, однако из-за ионизационных потерь кислород создает меньше вторичных смещенных атомов, чем, например, металлы группы железа. Например, для NiO при  $E_n=2$  МэВ и  $T_d=25$  эВ имеем  $\bar{T}(\text{O})=221$  кэВ и  $\bar{T}(\text{Ni})=132$  кэВ, но  $\nu(\text{O})=320$  и  $\nu(\text{Ni})=1200$ . Образование смещенных атомов возможно и при за-

Таблица 4.3

Средняя энергия атомов отдачи и относительная эффективность отдачи при реакции ( $n, \gamma$ )

| Элемент | $\bar{T}_A, \text{ эВ}$ | $\bar{T}_A \cdot \sigma_\gamma$ |
|---------|-------------------------|---------------------------------|
| Mg      | 415                     | 26                              |
| Ca      | 639                     | 281                             |
| Sc      | 392                     | 9406                            |
| Ti      | 428                     | 2480                            |
| V       | 433                     | 2210                            |
| Cr      | 389                     | 1210                            |
| Mn      | 371                     | 4900                            |
| Fe      | 389                     | 985                             |
| Co      | 305                     | 11 300                          |
| Ni      | 567                     | 2722                            |
| Cu      | 382                     | 1440                            |
| Zn      | 295                     | 325                             |

хвате тепловых нейтронов по реакции ( $n, \gamma$ ), и при  $\beta$ -распаде. При испускании  $\gamma$ -квантов с энергией  $E_\gamma$  (МэВ) энергия атома отдачи

$$T = \frac{533}{M} E_\gamma^2, \quad (4.25)$$

а при  $\beta$ -распаде

$$T = \frac{533}{M} E_\beta (E_\beta + 1,02), \quad (4.26)$$

где  $E_\beta$  — максимальная энергия  $\beta$ -излучения. Средняя энергия атомов отдачи  $\bar{T}_A$  и эффективность отдачи  $\bar{T}_A \cdot \sigma_\gamma$  при реакции ( $n, \gamma$ ) представлены в табл. 4.3. При  $\beta$ -распаде, как правило, энергия отдачи гораздо меньше, например, для меди  $\bar{T}_A \approx 40$  эВ [195].

При ориентировочной оценке можно считать, что быстрый нейтрон с энергией больше 0,1 МэВ в 1 г оксида металла может создавать  $10^2$ — $10^3$  смещенных атомов, быстрый электрон с энергией 1—5 МэВ — 1—10, а  $\gamma$ -квант с энергией 1,2 МэВ —  $10^2$ — $10^3$  смещенных атомов [102, 158].

#### 4.3. СЛОЖНЫЕ РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ

Рассмотрим сложные радиационные дефекты, связанные с образованием каскада смещенных атомов при прохождении через кристалл тяжелой частицы (атом отдачи, тяжелый ион) с энергией  $T \gg T_d$ . Такими дефектами являются тепловые клинья Зейтца [306], пики смещения Бринкмена [179], разупорядоченные области, зоны обеднения Зеегера. При учете кристаллической решетки проявляются особенности прохождения тяжелой частицы через кристалл: каналирование, фокусировка, динамические краудионы и др. Эти дефекты и эффекты лучше всего изучены для металлов [63]. Их роль в создании радиационных дефектов в простых и сложных оксидах еще не изучена.

Тепловой клин появляется, если атом отдачи передает свою энергию решетке и происходит мгновенный нагрев ограниченной области кристаллической решетки до высоких температур. Скорость охлаждения определяется теплопроводностью вещества. Так, например, если атом отдачи меди имеет энергию 300 эВ, то передача этой энергии решетке в течение  $5 \cdot 10^{-12}$  с

нагревает сферическую область диаметром 3 нм, содержащую около  $10^3$  атомов, до температуры 1300 К. Через  $2 \cdot 10^{-4}$  с диаметр этой области увеличивается до 6 нм, а средняя температура падает до 450 К [49]. Вероятно, внутри этой области атомы имеют хаотическое распределение (разупорядоченное состояние), а вокруг области возникают области напряжения и петли дислокации. Для оксидов металлов, имеющих низкую теплопроводность и ионную связь, и для металлов свойства тепловых пиков могут сильно различаться. Экспериментальные и теоретические исследования этих вопросов не известны.

Бринкмен [179] траекторию атома отдачи разделяет на две области: 1) тепловой клин, который образуется в основном в результате неупругих процессов; 2) конец пробега, где происходят упругие столкновения и возникают вакансии и смещенные атомы (пик смещения). Во второй области происходит также большое локальное энерговыделение. Вещество расплавляется в микрообластях, и при остывании могут образоваться новые фазы, разупорядоченные области и т. п. Надо полагать, что вследствие влияния окружающей кристаллической решетки часть микрообластей возвращается к исходной структуре. Нагрев зоны пика смещения гораздо больше, чем в тепловом пике, и происходит вследствие упругих столкновений атомов отдачи при передаче энергии  $T < T_d$ , снятия электронных возбуждений, связанных с ионизационными потерями энергии, и рекомбинации части созданных атомом отдачи вакансий и смещенных атомов. Пики смещения размерами до 10 нм обнаружены в металлах и сплавах.

В сложных оксидах типа  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  было изучено возникновение разупорядоченных областей под действием быстрых нейтронов [191, 288]. Было обнаружено, что кристаллографическая структура шпинели не меняется вплоть до флюенса быстрых нейтронов  $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ , но катионное распределение становится хаотичным. Если шпинель содержит ион с большой энергией предпочтения расположения в октаэдрах, например ион  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ , то в результате облучения возможно создание новой системы — искаженной кристаллической структуры  $\text{NaCl}$  [161]. Облучение аналогичными флюенсами быстрых нейтронов приводит к превращению кристаллической структуры граната  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  в аморфное состояние [192]. Влияние облучения на кристаллическую структуру оксидов ШЗМ и оксидов переходных металлов группы железа почти не исследовано. Известно, например, что для  $\text{MgO}$  параметр решетки не меняется при облучении быстрыми нейтронами флюенсом вплоть до  $10^{20} \text{ см}^{-2}$  [20]. При столь высокой радиационной стойкости структуры простых оксидов трудно сделать вывод о роли типа кристаллической решетки в их радиационной устойчивости.

Была высказана гипотеза [75] о том, что радиационную устойчивость определяет кристаллическая структура неорганического соединения; она больше для тех кристаллов, в которых содержатся стехиометрические вакансии и нарушены условия передачи энергии динамическими краудинами. В таких кристаллах имеются большие зоны неустойчивости и концентрация точечных дефектов мала. Экспериментально это подтверждается, например, для полупроводников типа  $\text{In}_2\text{Te}_3$  [253] и, вероятно, для многих других кристаллов. Параметром неустойчивости кристаллической структуры с ионным характером химической связи является энергия решетки [39].

К сложным дефектам, зависящим от строения кристаллической решетки, можно отнести фокусоны и краудины. Если энергия первично выбитого атома меньше  $10^2$  эВ, преобладает распространение атома отдачи в направлении наиболее плотной упаковки кристалла [155]. Это означает, что первично выбитый атом занимает в решетке место атома, которому отдана энергия при упругом столкновении. В результате цепочки таких замещений появляется межузельный атом далеко от «своей» вакансии.

При прохождении первично выбитого атома через кристаллическую решетку возможен случай, когда его траектория проходит вдоль направлений между плотно упакованными рядами атомов (ионов) — каналами. Первично выбитый атом удерживается в канале вследствие скользящих соударений с атомами кристалла. Каналирование увеличивает пробег частицы и уменьшает среднее число смещенных атомов. Для каждого направления в кристалле существует критическая энергия каналирования, ниже этой энергии не происходит каналирование первично выбитого атома. Для меди, например, критическая энергия каналирования равна 300 эВ. Как фокусоны, так и краудины очень чувствительны к примесям и дефектам структуры, поэтому эти эффекты могут быть использованы как чувствительные зонды в задачах радиационной физики твердого тела. Хорошо исследованы радиационные эффекты, в том числе сложные радиационные дефекты, и их влияние на свойства многокомпонентных оксидных материалов: ферритов [44, 159], сегнетоэлектриков [128], стекол [26, 57, 138], керамики [72].

# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СПЕКТРЫ ЭПР РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ОКСИДАХ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

## 5.1. ДЫРОЧНЫЕ ЦЕНТРЫ

При воздействии ультрафиолетового, рентгеновского или  $\gamma$ -излучения, а также электронов в оксидах ЩЗМ образуются дырочные центры. Они образуются при локализации дырок на дефектах структуры, имеющих отрицательный эффективный заряд относительно окружающей кристаллической решетки. В оксидах ЩЗМ такими дефектами являются вакансии катионов и примесные ионы щелочных металлов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ).

В литературе встречаются различные обозначения для одних и тех же дырочных центров. В настоящей работе используются единые обозначения независимо от того, какие обозначения были использованы в первоисточнике.

Дырочные центры в оксидах ЩЗМ обозначаются буквой V. Для указания их валентности вводятся следующие обозначения [227, 232, 310]:

$V^{2-}$  — катионная вакансия;

$V^-$  — катионная вакансия с одной локализованной дыркой;

$V^0$  — катионная вакансия с двумя локализованными дырками (рис. 5.1).

Локализация дырки на катионной вакансии означает, что из заполненной электронной оболочки ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ) иона кислорода, расположенного рядом с катионной вакансией (на рис. 5.1 он заштрихован), удален электрон. При наличии примесей в оксидах ЩЗМ имеется еще несколько дырочных центров:  $V_F$ ,  $V_{Cl}$ ,  $V_{OH}$ ,  $V_{OD}$  (см. рис. 5.1) (нижний индекс означает, что в кислородном октаэдре, окружающем катионную вакансию, один ион кислорода замещен ионом фтора или хлора либо группой OH или OD). Если дырочный центр локализован вблизи катиона, замещенного ионами  $\text{Al}^{3+}$  или  $\text{Si}^{4+}$ , то он обозначается как  $V_{Al}$  или  $V_{Si}$  соответственно (см. рис. 5.1). Примесные ионы щелочных металлов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , которые изоморфно замещают катионы в оксидах ЩЗМ, также могут захватить дырку. Дырочные центры, возникающие на примесных ионах  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , обозначаются как  $\text{Li}^0$ ,  $\text{Na}^0$ ,  $\text{K}^0$  соответственно (см. рис. 5.1).

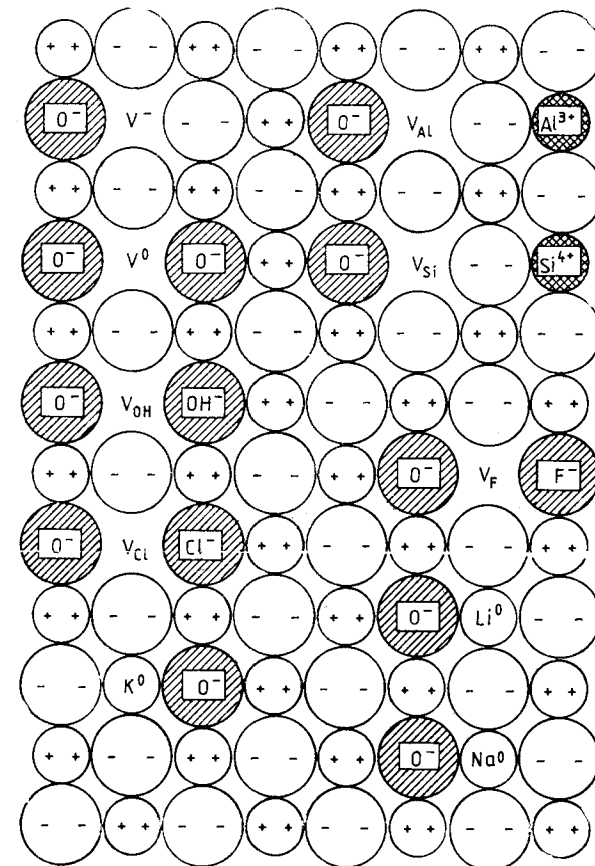


Рис. 5.1. Модели дырочных центров в оксидах щелочно-земельных металлов

Методом ЭПР установлено, что все дырочные центры в монокристалле  $\text{MgO}$  имеют тетрагональную симметрию  $C_{4v}$ , которую обычно объясняют присутствием примесного иона вблизи дырочного центра (рис. 5.2). Тетрагональную симметрию  $V^-$ -центра объясняют смещением иона кислорода, на котором локализована дырка, от катионной вакансии [227]. Дырочные центры в монокристалле  $\text{CaO}$  также имеют тетрагональную симметрию  $C_{4v}$  [93].

Попытка обнаружить анизотропию  $V^-$ -центра в монокристалле  $\text{MgO}$  оптическим методом, т. е. высвечиванием поляризованным светом в направлениях  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$  при температуре 5 К, не дала положительных результатов [185]. Это связано с тем, что дырка не локализуется на одном ионе кислорода даже при температуре 1,5 К, а быстро мигрирует по шести ионам кислорода, окружающим вакансию [220].

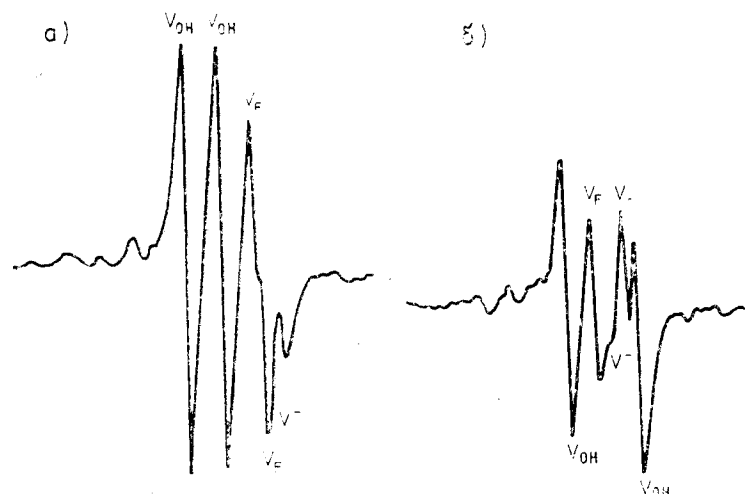


Рис. 5.2. Спектры ЭПР дырочных центров в кристалле MgO при 77 К [227]: а — магнитное поле перпендикулярно направлению  $\langle 100 \rangle$ ; б — магнитное поле параллельно направлению  $\langle 100 \rangle$

Время между перескоками дырки по ионам кислорода для  $V^-$ -центра в MgO при температуре 4,2 К равно 6,5 мс [296].

Предложено несколько моделей для описания структуры дырочных центров и их электронных состояний в оксидах ШЗМ. В модели кристаллического поля  $V^-$ -центр рассматривается как ион кислорода, у которого из  $2p$ -орбитали удален электрон. Электронная конфигурация такого иона  $O^-$  имеет вид  $1s^2 2s^2 2p^5$ , а его основное состояние —  $2P$ . Кристаллическое поле тетрагональной симметрии, создаваемое вакансией, расщепляет этот энергетический уровень на орбитальный синглет  $A(p_z)$  (основное состояние) и орбитальный дублет  $E(p_x p_y)$  (возбужденное состояние) [171]. Электронный переход между этими двумя состояниями определяет оптическое поглощение дырочных центров. На основании теории кристаллического поля и по экспериментальным результатам исследования оптических свойств и спектров ЭПР дырочных центров можно оценить реальность модели кристаллического поля.

Энергия электронного перехода из основного состояния  $A(p_z)$  в возбужденное состояние  $E(p_x p_y)$  [171, 227]

$$10Dq = \frac{6}{5} \cdot \frac{e^2}{R^3} \langle r^2 \rangle, \quad (5.1)$$

где  $R$  — расстояние между катионной вакансией и ионом кислорода  $O^-$ ;  $\langle r^2 \rangle$  — радиальная часть  $2p$ -функции иона кис-

Таблица 5.1

$g$ -Факторы и их оптические свойства для дырочных центров в MgO

| Дырочный центр | $g_{\parallel}$ [227] | $g_{\perp}$ [227] | Положение максимума полосы поглощения, $E$ , эВ | Полуширина полосы поглощения $\Delta E$ , эВ | Сила осциллятора $f$        |
|----------------|-----------------------|-------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------|
| $V^-$          | 2,0032                | 2,0385            | 2,33 [243]                                      | 0,97 [243]                                   | 0,15 [243]<br>0,1—0,2 [185] |
| $V^0$          | 2,0032                | 2,408             | 2,3 [243]                                       | 0,95 [243]                                   | 0,24 [243]                  |
| $V_{Al}$       | 2,0032                | 2,0385            | 2,33 [243]                                      | 0,97 [243]                                   |                             |
| $V_F$          | 2,0031                | 2,0388            | 2,33                                            |                                              |                             |
| $V_{OH}$       | 2,0033                | 2,0396            | 2,23 (77 К)<br>2,21 (295 К)                     | 0,94 [244]<br>0,88 [244]                     | 0,1 [244]                   |
| $Li^0$         | 2,0043                | 2,0542            | 1,83 [227]                                      | 1,0 [227]                                    | 0,09 [227]                  |
| $Na^0$         | 2,0055                | 2,0721            | 1,58 [227]                                      | 0,7—0,8                                      |                             |

лорода  $O^-$  ( $\langle r^2 \rangle = 3,04$  а. е. [171]);  $e$  — точечный заряд катионной вакансии в единицах элементарного заряда. Обычно в расчетах для оксидов ШЗМ принимается, что  $R = a/2$  ( $a$  — параметр элементарной ячейки). Но по экспериментальным данным спектров ЭПР дырочных центров  $R > a/2$  вследствие смещения иона кислорода, на котором локализована дырка, от

Таблица 5.2

$g$ -Факторы и энергия оптических переходов для дырочных центров в CaO и SrO

| Дырочный центр | $g_{\parallel}$ | $g_{\perp}$  | Энергия оптических переходов $E$ , эВ |                                    |                              |
|----------------|-----------------|--------------|---------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|
|                |                 |              | Эксперимент [227]                     | Теория кристаллического поля [227] | Поларонная модель [222, 302] |
| CaO            |                 |              |                                       |                                    |                              |
| $V^-$          | 2,0021 [227]    | 2,0697 [227] | 1,91                                  | 1,00                               | 1,71                         |
| $V_F$          | 2,0015 [303]    | 2,0714 [303] |                                       |                                    |                              |
| $V_{OH}$       | 2,0016 [303]    | 2,0725 [303] | 1,85                                  | 0,90                               |                              |
|                | 2,0018 [227]    | 2,0729 [227] |                                       |                                    |                              |
| $Li^0$         | 2,0019 [227]    | 2,0885 [227] | 1,73                                  | 0,50                               | 1,68                         |
|                | 2,0017 [301]    | 2,0885 [301] |                                       |                                    |                              |
| $Na^0$         | 2,0006 [227]    | 2,0962 [227] | 1,6                                   | 0,50                               | 1,26                         |
| SrO            |                 |              |                                       |                                    |                              |
| $V^-$          | 2,0010 [227]    | 2,0703 [227] | 1,62                                  | 0,84                               | 1,25                         |
|                | 1,9999 [303]    | 2,0757 [303] |                                       |                                    |                              |
| $V_{OH}$       | 2,0010 [303]    | 2,0750 [303] |                                       |                                    |                              |
| $Li^0$         | 1,9999 [227]    | 2,0931 [227] | 1,61                                  | 0,42                               | 2,03                         |
| $Na^0$         | 1,9957 [227]    | 2,1454 [227] | 1,34                                  | 0,42                               | 1,98                         |
| $K^0$          | 1,9966 [227]    | 2,1356 [227] | 1,5                                   | 0,42                               | 1,32                         |

катионной вакансии. В теории возмущений предполагается, что  $\langle r^2 \rangle$  намного меньше  $R^2$  и волновая функция иона кислорода  $O^-$  не распространяется до вакансии. В приближении Хартри—Фока отношение  $\langle r^2 \rangle / R^2$  для  $MgO$  равно 0,19 [150]. Энергия электронных переходов, рассчитанная по модели кристаллического поля, плохо совпадает с экспериментально полученной энергией оптического перехода (табл. 5.1, 5.2) [227].

Вклад спин-орбитального взаимодействия в  $g$ -фактор, вычисленный теоретически, отличается от определенного по экспериментальным спектрам ЭПР.  $g$ -Фактор определяется постоянной спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$  и расстоянием до ближайших возбужденных уровней  $10Dq$  [150]:

$$g_{\perp} = 2,0023 \left( 1 - \frac{2\lambda}{10Dq} \right). \quad (5.2)$$

Если в выражение (5.2) подставить значение  $10Dq$ , определенное по оптическим спектрам поглощения  $V^-$ -центров, и  $g$ -фактор, определенный по спектру ЭПР  $V^-$ -центра, то вычисленная постоянная спин-орбитального взаимодействия будет больше, чем постоянная спин-орбитального взаимодействия для свободного иона.

В модели кристаллического поля получается неправильная зависимость спектра магнитного кругового дихроизма дырочного центра от направления магнитного поля [237]. Для объяснения температурной зависимости и асимметрии спектра магнитного кругового дихроизма  $V^-$ -центра в  $MgO$  была предложена модель делокализованной дырки на двух ионах кислорода, окружающих вакансию и расположенных по направлению  $\langle 100 \rangle$  [237]. Оптические переходы объясняются электронными переходами между молекулярными орбиталями, полученными линейной комбинацией атомных  $2p$ -орбиталей кислорода [237]. Было показано, что многие результаты исследований магнитного кругового дихроизма можно объяснить простой моделью локализованной  $2p$ -орбитали [237]. В настоящее время эти результаты хорошо интерпретируются в рамках полярной модели малого радиуса [302, 303]. В данной модели оптические переходы рассматриваются как полярные переходы, т. е. происходит возмущение шести ионов кислорода, окружающих катионную вакансию, при захвате одним из них туннелирующей по ним дырки. Полярная модель включает псевдоэффект Яна—Теллера. Энергии оптических переходов, рассчитанные по полярной модели, лучше согласуются с экспериментальными данными оптического поглощения дырочных центров, чем рассчитанные по теории кристаллического поля [222, 281, 302, 303] (см. табл. 5.2). Энергия переходов рассчитывается как разность энергий основного  $A(p_z)$  и возбужденного

$E(p_x p_y)$  состояний иона кислорода в кристаллическом поле тетрагональной симметрии. При этом учитываются искажение кристаллической структуры вокруг дефекта и электронная поляризация [281].

Был проведен расчет электронной структуры дырочных центров  $V^-$ ,  $Li^0$ ,  $Na^0$ ,  $K^0$  в  $CaO$  и  $SrO$ ,  $V^-$  в  $BaO$  по полярной модели малого радиуса [222]. При вычислениях использовались потенциал Борна—Майера, а также модифицированный потенциал с учетом короткодействующего взаимодействия (потенциал Букингема). Установлено, что при использовании модифицированного потенциала вычисленные энергии оптических переходов лучше совпадают с экспериментальными данными, чем при использовании потенциала Борна—Майера [222]. Энергия связи дырки и электрический дипольный момент для  $V^-$ -центров рассчитаны по полярной [222] и молекулярной [313] моделям.

В рамках модели молекулярного кластера было исследовано распределение заряда дырочных центров  $V^0$ ,  $V^-$ ,  $Li^0$ ,  $Na^0$  в  $MgO$  [208]. Установлено, что дырка локализуется только в пределах первой координационной сферы анионов. Включение в расчет экспериментального смещения одного иона кислорода (0,8 а. е.) в  $V^-$ -центре приводит к локализации 80% заряда дырки на этом ионе [208]. Подробный анализ теоретических работ по моделям дырочных центров в оксидах ЩЗМ проведен в монографии [54].

### 5.1.1. $V^-$ - и $V_{Al}$ -центры

Существование  $V^-$ -центра в монокристалле  $MgO$  впервые было установлено методом ЭПР (см. рис. 5.2) [336]. В спектре ЭПР  $V^-$ -центра наблюдается сверхтонкая структура от изотопа  $^{25}Mg$  с ядерным спином  $5/2$  [219, 325]. В спектре ЭПР  $V^-$ -центра в монокристалле  $CaO$  также обнаружена сверхтонкая структура [93, 165, 320]. Анализ относительной интенсивности линий сверхтонкой структуры спектра ЭПР  $V^-$ -центра показывает, что дырка в  $V^-$ -центре локализована на одном ионе кислорода [323, 336].

Если не учитывать сверхтонкую структуру (табл. 5.3), то спектры ЭПР  $V^-$ - и  $V_{Al}$ -центров идентичны (рис. 5.3, а) и их параметры совпадают (см. табл. 5.1). Ширина линий спектра ЭПР  $V^-$ -центра при температуре 77 К равна 0,3—0,6 Гс. При увеличении температуры линии спектра ЭПР  $V^-$ -центра уширяются, а в области температур 215—230 К разность  $g_{\parallel} - g_{\perp}$  уменьшается, и при температуре 245 К появляется одна изотропная линия с  $g_0 = 1/3(g_{\parallel} + 2g_{\perp}) = 2,027$  (рис. 5.3, б). Это означает, что дырка быстро мигрирует по ионам кислорода, ок-

Таблица 5.3

Параметры сверхтонкой структуры спектра ЭПР дырочных центров в оксидах щелочно-земельных металлов [226, 227]

| Дырочный центр  | Изотоп           | $A_{\parallel}$ , МГц | $A_{\perp}$ , МГц | $a$ , МГц   | $b$ , МГц   |
|-----------------|------------------|-----------------------|-------------------|-------------|-------------|
| MgO             |                  |                       |                   |             |             |
| $V^-$           | $^{25}\text{Mg}$ | +1,12                 | +3,70             | +2,84       | -0,86       |
| $V_{\text{Al}}$ | $^{27}\text{Al}$ | $\pm 0,178$           | $\pm 0,074$       | $\pm 0,030$ | $\pm 0,790$ |
| $V_{\text{OH}}$ | $^1\text{H}$     | $\pm 4,843$           | $\pm 2,315$       | $\pm 0,101$ | $\pm 2,371$ |
| $V_{\text{OD}}$ | $^2\text{H}$     | $\pm 0,734$           | $\pm 0,356$       | $\pm 0,012$ | $\pm 0,361$ |
| $V_{\text{F}}$  | $^{19}\text{F}$  | $\pm 2,1072$          | $\pm 0,6894$      | $\pm 0,234$ | $\pm 0,923$ |
| $\text{Li}^0$   | $^7\text{Li}$    | $\pm 0,56$            | $\pm 6,96$        | -4,80 (10)  | 2,12 (10)   |
| $\text{Na}^0$   | $^{23}\text{Na}$ | $\pm 3,02$            | $\pm 11,4$        | $\pm 8,61$  | 2,79        |
| CaO             |                  |                       |                   |             |             |
| $V_{\text{OH}}$ | $^1\text{H}$     | 2,72 (6)              | -1,38 (6)         | 0,02 (6)    | 1,35 (6)    |
| $V_{\text{OD}}$ | $^2\text{H}$     | +0,423                | -0,212            | 0,005       | 0,209       |
| $\text{Li}^0$   | $^7\text{Li}$    | 0,14 (14)             | -3,86 (6)         | -2,49 (10)  | 1,34 (10)   |
|                 |                  | $\pm 0,006$           | $\pm 3,87$        | $\pm 2,49$  | $\pm 1,34$  |
| $\text{Na}^0$   | $^{23}\text{Na}$ | $\pm 5,40$            | $\pm 11,10$       | $\pm 9,14$  | $\pm 1,84$  |
| $\text{K}^0$    | $^{39}\text{K}$  | 8,99                  | —                 | —           | —           |
| SrO             |                  |                       |                   |             |             |
| $V_{\text{F}}$  | $^{19}\text{F}$  | 1,46 (20)             | -0,39 (6)         | 0,24 (13)   | 0,61 (13)   |
|                 |                  | 1,553                 | -0,461            | $\pm 0,226$ | $\pm 0,664$ |
| $V_{\text{OH}}$ | $^1\text{H}$     | 2,032                 | -1,033            | 0,013       | 1,009       |
| $\text{Li}^0$   | $^7\text{Li}$    | 0,0 (3)               | -2,8 (3)          | -1,8 (3)    | 0,9 (3)     |
| $\text{Na}^0$   | $^{23}\text{Na}$ | -5,04                 | -7,72             | -6,83       | 0,89        |
| $\text{K}^0$    | $^{39}\text{K}$  | 8,99                  | —                 | —           | —           |

ружающим катионную вакансию, и нет локализации дырки на одном ионе кислорода. Три линии анизотропного спектра ЭПР  $V_{\text{Al}}$ -центра только уширяются при увеличении температуры от 77 до 300 К [340]. Это означает, что для  $V_{\text{Al}}$ -центра время жизни дырки на одном ионе кислорода гораздо больше, чем для  $V^-$ -центра. Аналогичная температурная зависимость спектра ЭПР наблюдается и для  $V^-$ -центра, возникающего в монокристалле CaO в результате облучения быстрыми нейтронами или электронами с энергией 2 МэВ. Спектры ЭПР  $V^-$ -центра в монокристалле CaO, измеренные при температуре 77 К, показывают, что  $V^-$ -центр имеет тетрагональную симметрию в направлении  $\langle 100 \rangle$ , а при температуре 195 К спектр  $V^-$ -центра состоит из изотропной линии [232].

На рис. 5.3 показаны измеренные при температурах 77 и 300 К спектры ЭПР одного и того же монокристалла MgO, облученного сначала быстрыми нейтронами, а затем ионизирующим излучением. В спектрах ЭПР одновременно наблюдаются

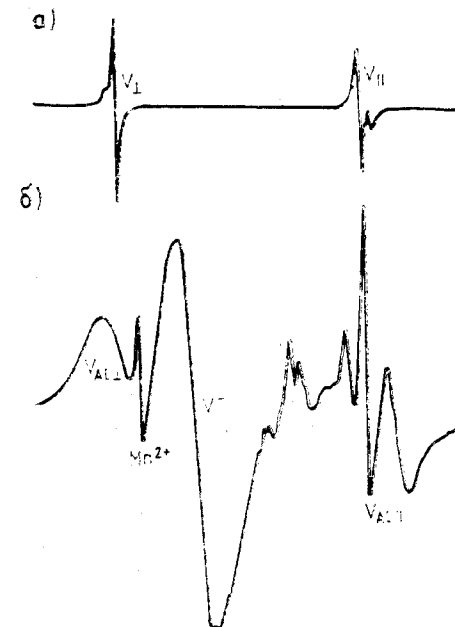


Рис. 5.3. Спектры ЭПР дырочных центров в кристалле MgO [227]:

а — при 77 К; б — при 300 К

линии, связанные с  $V^-$ - и  $V_{\text{Al}}$ -центрами в MgO. Следовательно, различать  $V^-$ - и  $V_{\text{Al}}$ -центры в монокристаллах MgO и CaO можно не только по сверхтонкой структуре спектров ЭПР, но и по их температурным зависимостям [220].

Температурная зависимость спектра ЭПР  $V^-$ -центра в монокристаллах MgO и CaO хорошо объясняется поляронной моделью малого радиуса. Для  $V^-$ -центра тетрагональной симметрии существуют шесть минимумов энергии, расположенных в направлении  $\langle 100 \rangle$  и отделенных друг от друга невысокими потенциальными барьерами, поэтому возможны прыжки из одного минимума энергии в другой. Было теоретически рассмотрено происходящее в такой ситуации изменение спектра ЭПР парамагнитного центра, что позволило объяснить изменения спектра ЭПР ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в монокристалле BaO [145]. Установлено, что по мере увеличения частоты прыжков иона  $\text{Mn}^{2+}$  из одного минимума энергии в другой происходит сначала уширение линий исходного спектра ЭПР, а затем их слияние и возникновение одной «усредненной» линии, которая сужается по мере дальнейшего увеличения частоты прыжков.

При изучении двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) монокристаллов MgO было показано, что созданные ионизирующим излучением дырочные центры, которые ранее

были отнесены к  $V^-$ -центрам [336], являются в действительности  $V_{Al}$ -центрами [323]. В этом случае катионная вакансия возникает для сохранения заряда при наличии в решетке диамагнитного неизовалентного иона  $Al^{3+}$ . Предлагается следующая структура  $V_{Al}$ -центра:  $O^-—V^{2-}—O^{2-}—Al^{3+}$  (см. рис. 5.1). Установлено, что  $g$ -факторы для  $V^-$ - и  $V_{Al}$ -центров при температуре 77 К совпадают и только ДЭЯР позволяет обнаружить наличие  $V_{Al}$ -центров. Диффузия алюминия в монокристалле  $MgO$  приводит к усилению спектров ЭПР и ДЭЯР  $V_{Al}$ -центров [243].

Было также показано, что имеются дырочные центры с одинаковыми  $g$ -факторами, но с разной термостабильностью, при этом предполагается, что дырочные центры с периодом полураспада 2—10 ч (в зависимости от чистоты кристалла) относятся к  $V_{Al}$ -центрам, а  $V^-$ -центры более стабильны [166].

Установлено, что  $V^-$ -центру соответствует полоса поглощения с максимумом 2,3 эВ [244, 340]. Впервые полоса с максимумом 2,3 эВ в спектрах поглощения монокристалла  $MgO$  была обнаружена после воздействия ультрафиолетового и ионизирующего излучения [193], а идея о связи этой полосы с дырочными центрами была высказана в [312]. При сравнении концентраций дырочных центров, определенных по спектрам ЭПР, и оптического поглощения в полосе с максимумом 2,3 эВ можно получить силу осциллятора  $f$  по формуле Смакулы—Декстера (см. табл. 5.1) [185]:

$$Nf = \frac{9mc^2}{2e^2} \cdot \frac{n}{(n^2+2)^2} K\Delta E, \quad (5.3)$$

где  $N$  — концентрация центров ( $см^3$ );  $f$  — сила осциллятора;  $m$  и  $e$  — соответственно масса и заряд электрона;  $n$  — показатель преломления монокристалла для длины волны в максимуме полосы поглощения;  $K$  — коэффициент поглощения в максимуме полосы ( $см^{-1}$ );  $\Delta E$  — полуширина полосы поглощения ( $см^{-1}$ ).

Ширина полосы поглощения с максимумом 2,3 эВ, обусловленной дырочными центрами, созданными ионизирующим излучением, почти не зависит от температуры: при 300 К полуширина равна 1,07 эВ, при 5 К — 0,96 эВ [185, 244]. Период полураспада дырочных центров, определенный по уменьшению интенсивности полосы поглощения с максимумом 2,3 эВ, в зависимости от состава монокристалла при температуре 300 К составляет 2—10 ч. При температуре 78 К распад очень медленный, а при температуре 5 К полоса поглощения с максимумом 2,3 эВ со временем практически не изменяется. Распад дырочных центров происходит также при облучении светом с длиной волны 540 нм (2,3 эВ). При облучении инфракрасным и ультрафиолетовым светом распада дырочных центров не об-

наружено. По нашему мнению, результаты исследования [185] относятся к  $V_{OH}$ -центрам, а не к  $V^-$ -центрам, так как в то время (1969 г.) еще не было известно о существовании  $V_{OH}$ -центров в монокристалле  $MgO$ . Пока не удалось установить корреляции между  $V^-$ -центром и какой-либо полосой люминесценции монокристалла  $MgO$ .

### 5.1.2. $V^0$ -центр

Катионная вакансия, на которой локализованы две дырки, является  $V^0$ -центром. Впервые наблюдался спектр ЭПР  $V^0$ -центра в монокристалле  $MgO$ , облученном рентгеновскими лучами при температуре 77 К [336]. Спин-гамильтониан этого спектра может быть записан в виде [243]

$$H = \beta g_{\perp} (S_x B_x + S_y B_y) + g_{\parallel} S_z B_z + D \left[ S_z - \frac{S(S+1)}{3} \right]. \quad (5.4)$$

Параметры спин-гамильтониана следующие:  $S=1$ ;  $g_{\parallel}=2,0032$ ;  $g_{\perp}=2,408$ ;  $D=-212,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

Методом ЭПР показано, что для монокристалла  $MgO$  в  $V^0$ -центре дырки локализованы на двух ионах кислорода, расположенных в направлении  $\langle 100 \rangle$  по обе стороны от катионной вакансии. По параметру  $D$  было определено расстояние между двумя дырками  $R=0,49 \text{ нм}$ . Это несколько больше, чем параметр элементарной ячейки монокристалла  $MgO$  ( $a=0,4211 \text{ нм}$ ), что свидетельствует о смещении ионов кислорода, на которых локализованы дырки, от катионной вакансии. Аналогичный  $V^0$ -центр наблюдался в монокристалле  $CaO$  [165].

В ионной модели  $V^0$ -центр рассматривается как  $O^-—O^-$ . Основным состоянием  $V^0$ -центра может быть  $S=0$  (синглетное состояние) или  $S=1$  (триpletное состояние). Из параметра  $D$  экспериментально измеренного спектра ЭПР следует, что основное состояние  $V^0$ -центра в оксидах  $S=1$  (т. е.  $D<0$ ). Теоретически были рассчитаны две модели  $V^0$ -центра при его основном состоянии  $S=0$  или  $S=1$  [313]. Теоретические расчеты показали, что в оксидах ШЗМ нижним состоянием  $V^0$ -центра является синглетное. Энергии синглетного ( $E_c$ ) и триpletного ( $E_t$ ) состояний  $V^0$ -центра различаются незначительно (для  $MgO$   $\Delta E=E_t-E_c=30 \text{ см}^{-1}$ ), поэтому при температуре выше 20 К возможно примешивание триpletного состояния ( $S=1$ ), что, очевидно, и наблюдается в эксперименте.

5.1.3.  $V_F$ -центр

Ионы фтора присутствуют в оксидах ШЗМ, особенно если их выращивают из расплава в присутствии  $PbF_2$  [304]. Радиус фтора  $r_F$  несколько меньше радиуса кислорода  $r_O$  ( $r_F=0,136$  нм;  $r_O=0,140$  нм), поэтому ионы фтора  $F^-$  в оксидах замещают кислород [334].

Впервые присутствие  $V_F$ -центра в монокристалле  $MgO$  после воздействия ионизирующим излучением было обнаружено методом ЭПР (см. рис. 5.2).  $V_F$ -центры в монокристалле  $CaO$  были исследованы методами ЭПР и ДЭЯР [301]. Структура  $V_F$ -центра достоверно установлена методом ДЭЯР. Он состоит из катионной вакансии, на одной стороне которой имеется ион фтора, а на другой — ион кислорода с локализованной дыркой [283]. Структуру  $V_F$ -центра можно записать в виде  $O-V^2-F$  (см. рис. 5.1). Параметры спектра ЭПР, его сверхтонкой структуры, а также оптические свойства  $V_F$ -центров в оксидах ШЗМ приведены в табл. 5.1—5.3.

Расстояние между ионом фтора и ионом кислорода, на котором локализована дырка, было вычислено по параметру  $D$  спектра ЭПР монокристалла  $MgO$  ( $R=0,432$  нм) и оказалось больше, чем расстояние кислород—кислород в кристаллической структуре  $MgO$  ( $a=0,4211$  нм). Было исследовано сверхтонкое взаимодействие  $V_F$ -центра в монокристалле  $MgO$ , обогащенном изотопом  $^{17}O$ , ядерный спин которого  $I=5/2$  [283]. Обогащение изотопом  $^{17}O$  проводится во время выращивания монокристалла  $MgO$  из расплава в присутствии  $PbF_2$ , концентрация изотопа  $^{17}O$  доводится до 0,5% (распространенность изотопа  $^{17}O$   $K_p=0,037\%$ ). Параметр сверхтонкого взаимодействия  $V_F$ -центра с ядерным спином изотопа  $^{17}O$   $a=22,86$ , относительный средний радиус  $2p$ -орбитали иона кислорода  $O^-$   $\langle r^{-3} \rangle = 2,75 \cdot 10^{25} \text{ см}^{-3}$  (для свободного иона кислорода  $O^{2-}$   $\langle r^{-3} \rangle = (3,37-3,92) \cdot 10^{25} \text{ см}^{-3}$ ) [283].

5.1.4.  $V_{OH^-}$  и  $V_{OD^-}$ -центры

Впервые  $V_{OH^-}$ -центр был идентифицирован в монокристалле  $MgO$  после воздействия рентгеновского излучения при одновременном использовании методов ЭПР и ДЭЯР [324].  $V_{OH^-}$ -центр состоит из катионной вакансии, рядом с которой с одной стороны расположена гидроксильная группа, а с другой стороны — ион кислорода с локализованной дыркой.  $V_{OD^-}$ -центр в монокристалле  $MgO$  аналогичен  $V_{OH^-}$ -центру, но в этом случае ион водорода  $H^+$  заменен изотопом водорода  $D^+$ . Структура  $V_{OD^-}$ -центра в монокристалле  $MgO$  впервые рассмотрена в [225].

Поведение линий спектра ЭПР  $V_{OH^-}$  и  $V_{OD^-}$ -центров можно описать спин-гамильтонианом

$$H = \beta [g_{\perp} (B_x S_x + B_y S_y) + g_{\parallel} B_z S_z] + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + A_{\parallel} S_z I_z, \quad (5.5)$$

параметры которого следующие:  $S=1/2$ ;  $I=1/2$ . Для  $V_{OH^-}$ -центра в  $MgO$   $g_{\parallel}=2,0023$ ;  $g_{\perp}=2,0396$ , а для  $V_{OD^-}$ -центра в  $MgO$   $g_{\parallel}=2,0032$ ;  $g_{\perp}=2,0396$ . Параметры сверхтонкой структуры для  $V_{OH^-}$  и  $V_{OD^-}$ -центров приведены в табл. 5.3. При помощи спин-спинового взаимодействия для  $V_{OH^-}$ -центра в монокристалле  $MgO$  вычислено расстояние кислород—кислород  $R=0,422$  нм, а расстояние между протоном и ближайшим ионом кислорода составляет 0,098 нм. Известно, что расстояние между протоном и ближайшим ионом кислорода в кристаллах  $Mg(OH)_2$  составляет 0,09 нм. Можно предположить, что ион  $H^+$  расположен на оси  $V_{OH^-}$ -центра, которая совпадает с направлением  $\langle 100 \rangle$  монокристалла  $MgO$ , и сдвинут в сторону катионной вакансии. Схема  $V_{OH^-}$  и  $V_{OD^-}$ -центров приведена на рис. 5.1. Для  $V_{OD^-}$ -центра расстояние кислород—кислород  $R=0,418$  нм, а расстояние между ионом дейтерия и ближайшим ионом кислорода составляет 0,096 нм.

Методами ЭПР и ДЭЯР  $V_{OH^-}$ -центры были исследованы в монокристаллах  $CaO$  [324] и  $SrO$  [320].  $g$ -Факторы и параметры сверхтонкой структуры  $V_{OH^-}$ -центров в  $MgO$ ,  $CaO$  и  $SrO$  приведены в табл. 5.1—5.3.  $V_{OD^-}$ -центр в  $MgO$  менее стабилен, чем  $V_{OH^-}$ -центр. Константа распада при комнатной температуре для  $V_{OD^-}$ -центра составляет  $2,35 \cdot 10^{-4}$  с, а для  $V_{OH^-}$ -центра —  $2,31 \cdot 10^{-4}$  с. Энергия активации распада  $E_a$  для этих центров составляет 0,72 и 0,84 эВ соответственно [225].

В 1972 г. впервые удалось показать [244, 246], что  $V_{OH^-}$ -центру соответствует полоса оптического поглощения с максимумом 2,21 эВ при температуре 300 К. Трудности обнаружения полос поглощения, обусловленных дырочными центрами, связаны с тем, что они имеют ту же сильную полосу поглощения с максимумом 2,3 эВ, что и  $V^-$ - и  $V_{Al}$ -центры (см. табл. 5.1). Выбирая специальный режим термообработки, удалось создать монокристаллы  $MgO$  с различной концентрацией  $V_{OH^-}$ -центров и приблизительно одинаковой концентрацией  $V^-$ -центров [244]. Параллельные измерения оптического поглощения и спектров ЭПР этих монокристаллов позволили найти корреляцию между концентрацией  $V_{OH^-}$ -центров и формой полосы поглощения с максимумом 2,3 эВ. Удалось установить, что полоса поглощения с максимумом 2,3 эВ, полученная после воздействия рентгеновского излучения на монокристалл  $MgO$ , не элементарна и ее разложение дает полосы поглощения с максимумами 2,33 и 2,23 эВ. При температурах 77 и 4,2 К полу-

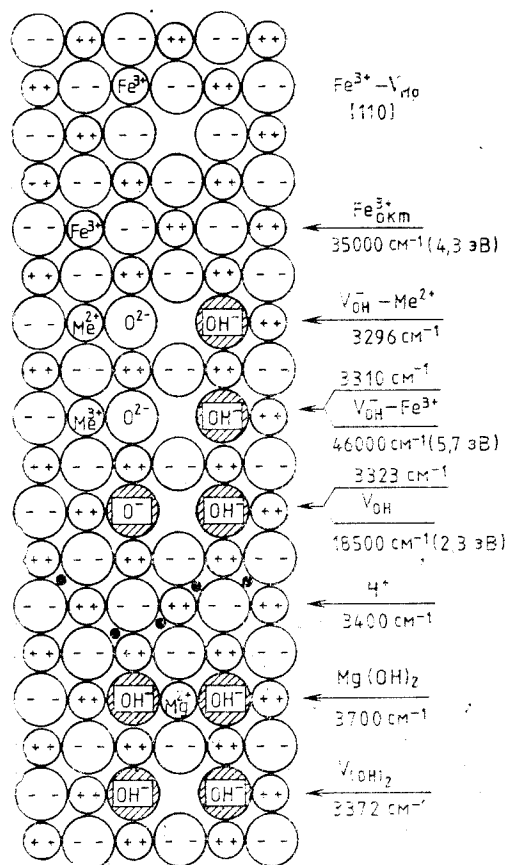


Рис. 5.4. Модели и оптические свойства гидроксилсодержащих центров в кристаллах MgO

ширина полосы поглощения с максимумом 2,23 эВ равна 0,8 эВ, а при температуре 300 К — 2,21 и 0,94 эВ соответственно. Относительная сила осцилляторов  $f(V_{OH})/f(V^-) = 0,7 \pm 0,1$  [244]. Абсолютная сила осциллятора для  $V_{OH}$ -центра пока еще не известна, поскольку нет точных данных о силе осциллятора для  $V^-$ -центра, приближенные расчеты дают для  $V^-$ -центра  $f = 0,1-0,2$  [319].

Оксиды ЩЗМ и переходных металлов, содержащие гидроксильную группу OH или OD, имеют полосы поглощения в инфракрасной области спектра (рис. 5.4). Наблюдалась связь между концентрацией  $V_{OH}$ -центров и инфракрасными спектрами поглощения [250]. Установлено, что после рентгеновского облучения  $V_{OH}$ -центры наблюдаются только в монокристаллах MgO, которые имеют полосы поглощения с максимумами 3296

и 3310  $cm^{-1}$ , а после закалки монокристаллов MgO при температуре 1435 К (закалка — это нагрев кристалла до определенной температуры с последующим быстрым охлаждением до температуры 300 или 77 К) интенсивность этих полос, а также концентрация  $V_{OH}$ -центров увеличиваются. Облучение монокристаллов MgO рентгеновскими лучами приводит к уменьшению интенсивности полосы поглощения с максимумом 3296  $cm^{-1}$  и к появлению полосы поглощения с максимумом 3323  $cm^{-1}$  [214, 250]. Кроме этих полос поглощения в инфракрасной области спектра наблюдались полосы с максимумами 3700 и 3460  $cm^{-1}$  [327].

Была дана следующая интерпретация полос в инфракрасных спектрах поглощения гидроксилсодержащих кристаллов MgO [214, 250, 327]. Полоса поглощения с максимумом 3323  $cm^{-1}$  обусловлена  $V_{OH}$ -центрами, так как ее интенсивность пропорциональна интенсивности линий спектра ЭПР  $V_{OH}$ -центров. Полоса поглощения с максимумом 3296  $cm^{-1}$  обусловлена  $V_{OH}$ -центром (где группа OH расположена рядом с катионной вакансией, т. е.  $OH^- - V^{2-} - O^{2-}$ ). Так как интенсивность полосы поглощения с максимумом 3310  $cm^{-1}$  в кристалле MgO после воздействия рентгеновского излучения не изменяется, она обусловлена нейтральным центром, например  $Me^{3+} - V^{2-} - OH^-$ . Соотношение интенсивностей полос поглощения с максимумами 3310 и 3296  $cm^{-1}$  увеличивается при увеличении концентрации  $Me^{3+}$ , это наблюдается как для монокристалла  $MgO:Cr^{3+}$ , так и для монокристалла  $MgO:Fe^{3+}$ . В кристаллах MgO, легированных ионами хрома (0,3%), появляется дополнительная полоса поглощения с максимумом 3540—3550  $cm^{-1}$ . Интенсивность этой полосы больше, чем полосы с максимумом 3296  $cm^{-1}$ . Константа экспоненциального спада полосы поглощения с максимумом 3323  $cm^{-1}$  равна  $6,1 \cdot 10^{-4}$  с при температуре 294 К. Увеличение интенсивности полосы с максимумом 3323  $cm^{-1}$  в необлученном MgO, легированном литием, объясняется изменением уровня Ферми [327].

В некоторых кристаллах MgO наблюдается полоса поглощения с максимумом 3700  $cm^{-1}$ . Это соответствует полосе поглощения в кристаллах  $Mg(OH)_2$ . Включение фазы  $Mg(OH)_2$  в монокристалл MgO наблюдали методом электронной микроскопии [327]. Было обнаружено, что  $Mg(OH)_2$  имеет гексагональную кристаллическую структуру, ось  $c$  которой направлена параллельно плоскости (111) монокристалла MgO, а ось  $a$  — параллельно плоскости (110). Широкая полоса поглощения с максимумом 3400  $cm^{-1}$  обусловлена поглощением иона  $H^+$ , расположенного в межузлии монокристалла MgO [147, 182].

Аналогичные исследования поглощения в инфракрасной области спектра были проведены для монокристалла MgO, содер-

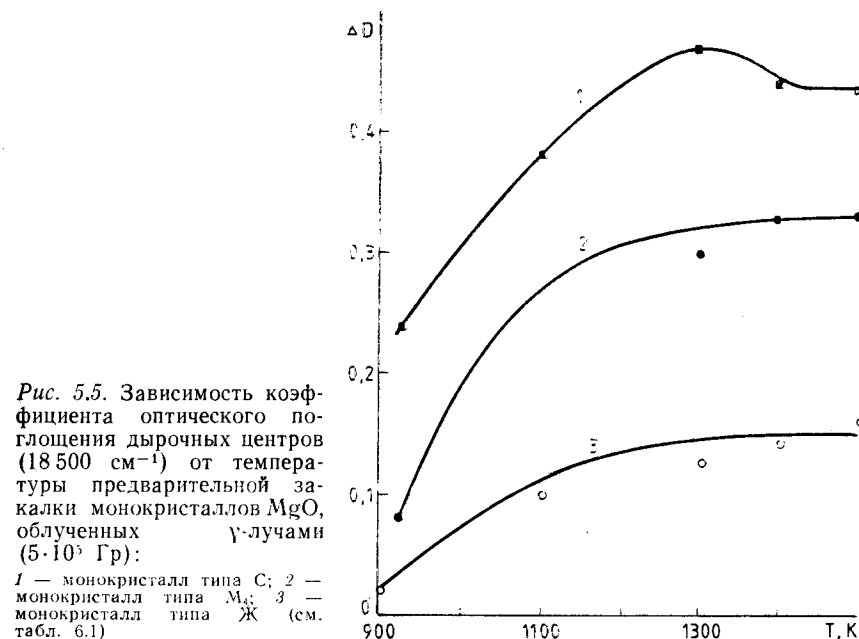
жащего группу  $OD^-$  [182]. Были исследованы также оптические свойства  $V_{OH}$ -центра монокристалла  $CaO$  в инфракрасной области спектра, где наблюдались полосы поглощения с максимумами  $3418$  и  $3447\text{ см}^{-1}$ , обусловленные  $V_{OH^-}$  и  $V_{OH}^-$ -центрами соответственно [211].

## 5.2. ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ И ПРИМЕСЕЙ ВОДОРОДА НА СОЗДАНИЕ ДЫРОЧНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ $MgO$

Почти все дырочные центры в оксидах ШЗМ образуются на основе примесей в катионной или анионной подрешетке ( $V_F$ ,  $V_{Al}$ ,  $V_{OH}$ ,  $Li^0$ ,  $Na^0$  и  $K^0$ ), и только  $V^-$ - и  $V^0$ -центры можно отнести к собственным радиационным дефектам в оксидах. Поэтому механизм создания радиационных дефектов в оксидах ШЗМ необходимо изучать, используя свойства  $V^-$ - и  $V^0$ -центров.

При исследовании оптических свойств дырочных центров в монокристаллах  $MgO$  большое внимание уделяется термообработке. Изучение влияния температуры предварительной термообработки монокристаллов  $MgO$  на интенсивность полосы поглощения с максимумом  $2,3\text{ эВ}$  ( $540\text{ нм}$ ), наведенной ионизирующим излучением, показало, что концентрация дырочных центров зависит не только от температуры термообработки, но и от скорости охлаждения кристалла от этой температуры до  $300$  или  $77\text{ К}$  [232, 310]. Наибольшая интенсивность полосы поглощения с максимумом  $2,3\text{ эВ}$  наблюдается для быстроохлажденных (закаленных) кристаллов  $MgO$ . Влияние температуры предварительной термообработки монокристаллов  $MgO$  на эффективность создания в них дырочных центров пытались объяснить изменением валентного состояния примесных ионов переходных металлов (например,  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ ), вследствие чего увеличивается концентрация катионных вакансий, компенсирующих избыточный заряд примесных ионов неизоэлектронных металлов ( $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ) [232, 310]. Однако при исследовании зависимости концентрации дырочных центров в монокристаллах  $MgO$  от концентрации ионов железа были получены противоречивые результаты.

В монокристаллах  $MgO$  наблюдаются две различные зависимости интенсивности полосы поглощения с максимумом  $2,3\text{ эВ}$  от температуры закалки (рис. 5.5) [185, 214]. Известно, что полоса поглощения с максимумом  $2,3\text{ эВ}$  в монокристаллах  $MgO$  сложная и обусловлена  $V^-$ -,  $V_F$ - и  $V_{Al^-}$ ,  $V^0$ -центрами (см. табл. 5.1). Поэтому изучение влияния термообработки на концентрацию созданных радиацией  $V^-$ -центров в монокристаллах  $MgO$  с использованием только полос оптического поглощения с максимумом  $2,3\text{ эВ}$  практически невозможно.



Было установлено, что интенсивность линий спектров ДЭЯР и ЭПР, связанных с  $V_{OH}$ -центрами, увеличивается после закалки монокристаллов  $MgO$  при температуре выше  $700\text{ К}$  [324]. Кроме того, в настоящее время убедительно показано, что под действием ионизирующего излучения (неударным механизмом)  $V^-$ - и  $V^0$ -центры создаются только в монокристаллах  $MgO$ , содержащих гидроксильную группу  $OH^-$ . Очевидно, в ранних работах (до 1973—1975 гг.) исследовалось влияние предварительной термообработки монокристаллов  $MgO$  на создание  $V_{OH}$ -центров ионизирующим излучением.

Как уже было отмечено, дефекты, содержащие гидроксильную группу, в оксидах ШЗМ имеют полосы поглощения в инфракрасной области спектра. Было исследовано влияние температуры термообработки и скорости охлаждения на интенсивность инфракрасных полос поглощения [147, 211, 214]. Установлено, что интенсивность инфракрасных полос поглощения, связанных с гидроксилсодержащими дефектами в  $MgO$ , зависит от концентрации  $OH$ -группы и примесных ионов, от температуры предварительной термообработки монокристаллов  $MgO$  и от скорости охлаждения (рис. 5.6) [147, 211, 214].

Наблюдаются две такие же зависимости коэффициента поглощения инфракрасной полосы для  $V_{OH}$ -центров ( $3323\text{ см}^{-1}$ )

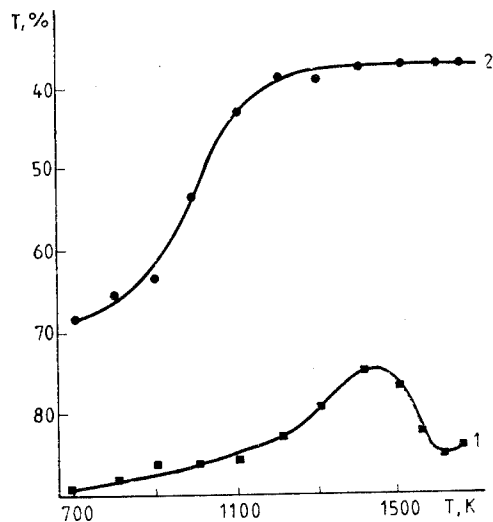
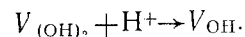
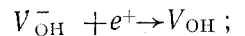


Рис. 5.6. Зависимость коэффициента ИК-поглощения  $V_{OH}$ -центров ( $3323\text{ см}^{-1}$ ) от температуры предварительной закалки монокристаллов  $MgO$ :  
1 — монокристалл типа С; 2 — монокристалл типа  $M_4$

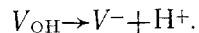
от температуры закалки, как и для полосы с максимумом 2,3 эВ, связанной с поглощением дырочных центров в монокристаллах  $MgO$  (см. рис. 5.5, 5.6). Необходимо отметить, что в монокристаллах  $MgO$ , содержащих катионные примеси, такие, как алюминий, железо, хром, отношение интенсивностей полос поглощения с максимумами  $3296$  и  $3310\text{ см}^{-1}$  при термообработке не остается постоянным. Методами ЭПР и инфракрасной спектроскопии были изучены термические и радиационные процессы в монокристаллах  $MgO$  с различным содержанием примесных ионов  $OH^-$  и примесных катионов [211].

На основании экспериментальных данных радиационные процессы в монокристаллах  $MgO$  можно представить в виде трех последовательных стадий [147].

1. При малых поглощенных дозах  $\gamma$ -излучения в монокристаллах  $MgO$  происходят захват дырки  $V_{OH}^-$ -центром с образованием  $V_{OH}$ -центра и одновременно распад  $V_{(OH)_2}$ -центра по реакциям



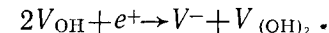
2. При поглощенных дозах выше  $10\text{ кГр}$  начинаются процессы распада  $V_{OH}$ -центра:



Скорость процесса распада  $V_{OH}$ -центра возрастает с повышением температуры облучения и мощности поглощенной дозы.

Поскольку в спектрах ЭПР облученных монокристаллов не наблюдалось присутствия атомарного водорода, то предполагалось, что диффундирующей частицей является протон и его миграция происходит по межузлиям [147].

3. При увеличении дозы  $\gamma$ -излучения ( $10^4\text{ кГр}$ ) происходит образование микрофазы за счет межузельных протонов и распада  $V_{OH}$ -центра:



Радиационно-стимулированные процессы перераспределения водорода являются многостадийными и направлены на образование кластеров группы  $OH^-$ , предельной формой которых является микрофаза  $Mg(OH)_2$  [147]. Наиболее ярко такие процессы наблюдаются в монокристаллах с малым содержанием примесных катионов ( $\sim 10^{-3}\%$ ) и большой концентрацией группы  $OH^-$ . При большой концентрации  $Fe^{3+}$  не наблюдается образования микрофазы  $Mg(OH)_2$ , а происходит стабилизация примесных протонов вблизи примесных катионов [119, 147].

Кроме подтвержденного экспериментами образования  $V^-$ -центров в гидроксилсодержащих монокристаллах  $MgO$  по реакции  $V_{OH} \rightarrow V^- + H^+$  существует гипотеза о ионизационном механизме создания изолированных катионных вакансий в присутствии  $V_{OH}^-$ -центров.

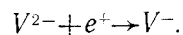
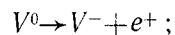
Как уже было отмечено, за созданием  $V_{OH}$ -центров можно следить не только по спектрам ЭПР, но и по инфракрасным спектрам поглощения гидроксилсодержащих групп. Необходимо отметить, что не все катионные вакансии, связанные с  $OH^-$ -группой, участвуют в создании  $V_{OH}$ -центров при  $\gamma$ -облучении. При тщательном исследовании инфракрасных спектров поглощения монокристаллов  $MgO$  до и после закалки, а также после облучения  $\gamma$ -лучами можно сделать вывод о том, что  $V_{OH}$ -центры образуются только на  $V_{OH}^-$ -центрах, созданных в процессе термообработки.

Таким образом, из многочисленных экспериментальных данных следует, что на создание дырочных центров в оксидах ШЗМ влияет термообработка, при этом важным фактором является скорость охлаждения монокристаллов. В ранних работах (до 1972 г.) этот факт в основном объяснялся созданием катионных вакансий, компенсирующих избыточный заряд ( $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ). Однако корреляции между концентрацией этих ионов и интенсивностью полосы поглощения с максимумом 2,3 эВ не существовало. Проанализировав результаты исследований влияния термообработки на создание  $V^-$ -центров на основе современных моделей, можно утверждать, что в ранних работах (до 1972 г.) речь шла о влиянии термообработки на создание  $V_{OH}$ -центров.

## 5.3. ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ДЫРОЧНЫХ ЦЕНТРОВ

Распад дырочного центра может происходить как в результате освобождения дырки, которая затем локализуется на другом центре или рекомбинирует с электроном, так и в результате освобождения электрона от электронного центра, который рекомбинирует с дыркой на дырочном центре. Большой разброс времени распада дырочных центров объясняется различными энергетическими характеристиками электронных и дырочных центров. Особая роль в распаде дырочных центров при оптическом или термическом воздействии принадлежит ионам переходных металлов (Сг, Мп, Fe), на которых локализуются электроны или дырки.

Исследованиями термораспада  $V^-$ -центра установлена энергия связи  $E_{св}$  дырки с катионной вакансией ( $E_{св} = 1,13 \pm 0,5$  эВ). Энергия связи второй дырки, локализованной на катионной вакансии, меньше 1 эВ, поэтому  $V^0$ -центр менее стабилен, чем  $V^-$ -центр. Распад  $V^0$ -центров в монокристаллах MgO и CaO происходит при температуре 250 К. Если освободившаяся от  $V^0$ -центра дырка подвижна, то она может быть захвачена изолированной катионной вакансией и концентрация  $V^-$ -центров должна увеличиваться. При этом в каждом акте распада  $V^0$ -центра должны образовываться два  $V^-$ -центра:



Это наблюдалось при распаде  $V^0$ -центров в CaO [165], а в MgO при каждом акте распада  $V^0$ -центра образовывался только один  $V^-$ -центр [232, 243].

Термическая стабильность  $V_{ОН}$ -центров в оксидах ШЗМ была изучена методом ЭПР (рис. 5.7) [96]. В ряду MgO, CaO, SrO наблюдается понижение стабильности  $V_{ОН}$ -центров, причем изменение температуры полураспада  $T_m$  хорошо описывается эмпирической зависимостью  $T_m/E_g = \text{const}$  ( $E_g$  — ширина запрещенной зоны оксида) [96].

Известно, что термораспад  $V_{ОН}$ -центров в монокристаллах MgO происходит при более низкой температуре, чем термораспад  $V^-$ -центров [246]. При комнатной температуре концентрация  $V_{ОН}$ -центров уменьшается, а концентрация термически более стабильных  $V^-$ -центров увеличивается. В ранних работах [232] предполагалось, что в результате термораспада  $V_{ОН}$ -центров увеличивается концентрация несвязанных дырок, которые, соединяясь с катионными вакансиями, образуют  $V^-$ -центры. Однако в настоящее время убедительно показано, что при распаде

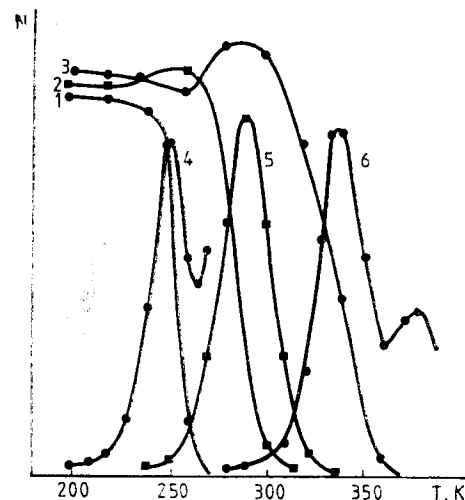
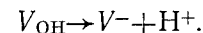


Рис. 5.7. Кривые неизотермической релаксации сигнала ЭПР  $V_{ОН}$ -центров в кристаллах SrO (1), CaO (2), MgO (3) и пики термостимулированной люминесценции  $V_{ОН}$ -центров в SrO (4), CaO (5), MgO (6) [94]

$V_{ОН}$ -центра  $V^-$ -центр образуется в результате миграции протона [147]:



Обычно предполагается, что все дырочные центры в оксидах ШЗМ при комнатной температуре распадаются путем освобождения дырок, однако прямые доказательства подвижности дырок при измерении эффекта Холла не были получены [232].

В теории кристаллического поля должна существовать связь между фактором  $g_{\perp}$  различных дырочных центров и их термической стабильностью. В первом приближении  $g_{\perp} = g_0 + 2\lambda/\Delta$ , где  $\lambda$  — параметр спин-орбитального взаимодействия для дырки на ионе кислорода;  $\Delta$  — разность энергии возбужденного состояния  $E(p_x p_y)$  и основного состояния  $A(p_z)$ . Кроме того, термическая стабильность центра зависит от силы кристаллического поля, создаваемого катионной вакансией. Увеличение  $g_{\perp}$  (или уменьшение  $\Delta$ ) должно сопровождаться уменьшением термической стабильности дырочных центров. Незначительная корреляция между  $T_m$  и  $\Delta g = g_{\perp} - g_{\parallel}$  дырочного центра для монокристаллов одного оксида показывает, что нужно учитывать влияние ковалентных эффектов, приводящих к делокализации заряда (табл. 5.4) [93].

Термический распад дырочных центров в оксидах ШЗМ сопровождается люминесценцией и изменением электропроводности (рис. 5.8). В кристаллах MgO после воздействия рентгеновским излучением пик термостимулированной люминесценции и пик термостимулированной проводимости наблюдаются при

Таблица 5.4

Свойства дырочных центров в оксидах щелочно-земельных металлов [93]

| Дырочный центр | $T_m, K$ | $\Delta g \cdot 10^4$ | Дырочный центр | $T_m, K$ | $\Delta g \cdot 10^4$ |
|----------------|----------|-----------------------|----------------|----------|-----------------------|
| MgO            |          |                       | CaO            |          |                       |
| $V^-$          | 420      | 362                   | $V^-$          | 350      | 674                   |
| $V_{Al}$       | 370      | 362                   | $V_F$          | 295      | 696                   |
| $V_{Cl}$       | 340      | 366                   | $V_{OH}$       | 295      | 706                   |
| $V_F$          | 335      | 366                   | SrO            |          |                       |
| $V_{Si}$       | 325      | 367                   | $V^-$          | 290      | 710                   |
| $V_{OH}$       | 335      | 384                   | $V_F$          | 255      | 711                   |
| $Li^0$         | 230      | 519                   | $V_{OH}$       | 255      | 728                   |

температуре 340—400 К. В этой области температур распадается несколько дырочных центров, эффективность создания которых не остается постоянной при увеличении времени облучения (рис. 5.9).

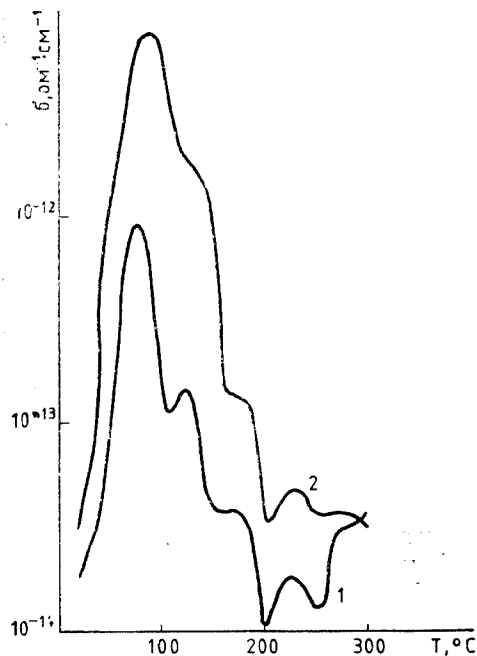


Рис. 5.8. Термостимулированная проводимость монокристаллов MgO, облученных рентгеновскими лучами: 1 — монокристалл типа Ж; 2 — монокристалл типа М<sub>4</sub> (см. табл. 6.1)

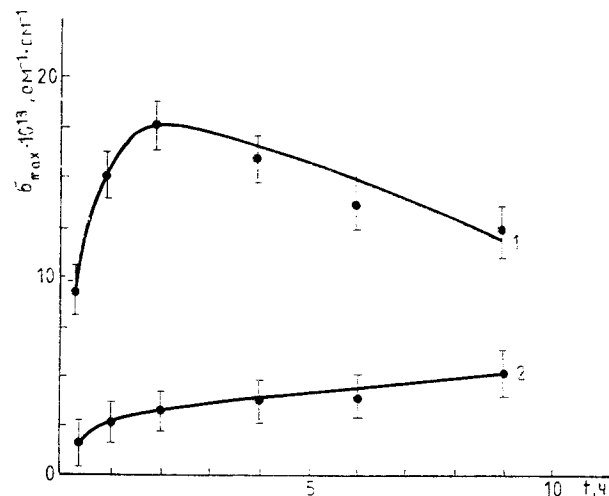


Рис. 5.9. Зависимость максимальных значений термостимулированной проводимости при 360 (1) и 390 (2) К от времени облучения рентгеновскими лучами

#### 5.4. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЦЕНТРЫ

Электронными центрами в оксидах ЩЗМ называют один или два локализованных электрона на анионной вакансии, которые обозначаются как  $F^{+}$ - и  $F$ -центры соответственно. Иногда их считают аналогами электронных центров в галогенидах щелочных металлов, где анионная вакансия тоже может захватывать один или два электрона, которые обозначаются как  $F$ - и  $F'$ -центры соответственно. Однако электронная структура этих центров в оксидах ЩЗМ и в галогенидах щелочных металлов существенно различается. В оксидах ЩЗМ  $F^{+}$ -центр, т. е. один локализованный электрон на анионной вакансии, имеет положительный заряд относительно кристаллической решетки, а аналогичный электронный центр в галогенидах щелочных металлов электрически нейтрален и не обладает действующим кулоновским потенциалом. Следовательно, второй электрон на анионной вакансии в оксидах ЩЗМ связывается в основном за счет кулоновского потенциала, а в галогенидах щелочных металлов — за счет электрон-электронного взаимодействия. Поэтому электронный центр с двумя локализованными электронами на анионной вакансии в галогенидах щелочных металлов является аналогом иона  $H^{-}$ , а в оксидах ЩЗМ аналогичен атому He. Атом He имеет основное состояние  $1S$  и возбужденные состояния  $3S$ ,  $1S$ ,  $3P$  и  $1P$  в порядке возрастания энер-

гии. Теоретические расчеты показывают, что для  $F$ -центра в оксидах ШЗМ порядок возбужденных состояний меняется так, что состояния  $^3P$  и  $^1P$  расположены ниже состояний  $^3S$  и  $^1S$  [150]. Оптическое поглощение обусловлено электронным переходом  $^1S \rightarrow ^1P$ , но в спектрах люминесценции можно наблюдать также полосу, обусловленную переходом  $^3P \rightarrow ^1S$ , запрещенным по спину. Состояние  $^3P$  расположено ниже, чем состояние  $^1P$ , и поэтому может быть заселено оптическим возбуждением [150].

#### 5.4.1. Спектры ЭПР электронных центров

Спектры ЭПР имеют только  $F^+$ -центры. Особенности спектров ЭПР  $F^+$ -центров оксидов ШЗМ определяются изотопным составом катионов (табл. 5.5), окружающих  $F^+$ -центр, так как вследствие взаимодействия электрона  $F^+$ -центра с магнитными ядрами катионов возникает сверхтонкая структура. Кислород имеет изотоп  $^{17}O$  с ядерным спином  $I=5/2$ , но его распространенность имеет пренебрежимо малое значение ( $K_p=0,037\%$ ) и сверхтонкая структура от анионного окружения в спектрах ЭПР  $F^+$ -центров в оксидах ШЗМ не наблюдается [232].

Интенсивность линий сверхтонкой структуры определяется распространенностью изотопа с ядерным спином, а также вероятностью нахождения этого изотопа в первой координационной сфере  $F^+$ -центра. Вероятность нахождения ядер определенного изотопа с ядерным спином в первой координационной сфере определяется по формуле [232]

$$P_m = \left( \frac{n}{m} \right) K_p^m (1 - K_p)^{n-m}, \quad (5.6)$$

где  $n$  — координационное число (в оксидах ШЗМ  $n=6$ );  $m$  — число мест, занятых изотопом с ядерным спином.

Впервые спектр ЭПР  $F^+$ -центра в монокристалле  $MgO$  был описан в [336]. В спектре ЭПР  $F^+$ -центра имеется изотропная линия с  $g=2,0023$ . Вблизи  $F^+$ -центра могут находиться 0, 1 или 2 иона  $^{25}Mg$ , тогда имеется 0, 6 или 11 линий сверхтонкой структуры соответственно. Если магнитное поле приложено перпендикулярно направлению  $\langle 100 \rangle$ , то вращение монокристалла  $MgO$  в плоскости (100) дает один секстет (рис. 5.10), два других секстета возникают, если положение монокристалла отличается от вышеуказанного. Расщепление  $d$  для каждого из трех секстетов зависит от ориентации монокристалла  $MgO$  относительно направления магнитного поля [227]:

$$d = 3,98 + 0,47(3 \cos^2 \theta - 1) \text{ (Гс)},$$

где  $\theta$  — угол между направлением магнитного поля и осями монокристалла  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$  или  $\langle 001 \rangle$ . Все три сек-

стета должны наблюдаться, если магнитное поле параллельно направлению  $\langle 111 \rangle$  (см. рис. 5.10).

Спектр ЭПР  $F^+$ -центра в монокристалле  $CaO$  состоит из одной узкой линии с  $g=2,0001$  и полушириной  $\Delta H \approx 0,1$  Гс [232]. Исследования сверхтонкой структуры спектра ЭПР  $F^+$ -центра в монокристалле  $CaO$  проводились на монокристалле, обогащенном изотопом  $^{43}Ca$  до  $K_p=2\%$  [319].

Спектр ЭПР этого монокристалла

состоит из интенсивной узкой линии (от 88,6%  $F^+$ -центров, не имеющих соседних катионов  $^{43}Ca$ ) и сверхтонкой структуры из  $(2mI+1)$  линий от изотопа  $^{43}Ca$  с ядерным спином  $I=7/2$ .

Спектр ЭПР  $F^+$ -центра в монокристалле  $SrO$  состоит из интенсивной узкой линии ( $g=1,9845$ ), которая при хорошем разрешении расщепляется на две: 1) на линию от  $F^+$ -центров, не имеющих изотопов  $^{87}Sr$  в четырех ближайших координационных сферах ( $\Delta H=0,22$  Гс); 2) на более широкую линию ( $\Delta H=0,93$  Гс) от  $F^+$ -центров, не имеющих изотопов  $^{87}Sr$  в первой координационной сфере, но имеющих их в третьей координационной сфере. Если магнитное поле направлено вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ , то в спектре ЭПР  $F^+$ -центра в монокристалле  $SrO$  наблюдается 10 линий сверхтонкой структуры [232].

Спектр ЭПР  $F^+$ -центра в монокристалле  $BaO$  имеет центральную линию, интенсивность которой составляет 31% от общей концентрации  $F^+$ -центров. Сверхтонкая структура спектра ЭПР  $F^+$ -центра в  $BaO$  от изотопов  $^{135}Ba$  и  $^{137}Ba$  с одинаковым ядерным спином  $I=3/2$  должна состоять из двух квартетов, но близкие значения магнитных моментов ядер изотопов  $^{135}Ba$  и  $^{137}Ba$  (0,837 и 0,936 ядерных магнетонов соответственно) приводят к тому, что сверхтонкая структура от этих изотопов перекрывается. В монокристалле  $BaO$  40%  $F^+$ -центров имеют в первой координационной сфере один катион с ядерным магнитным моментом ( $^{135}Ba$  и  $^{137}Ba$ ), а 22%  $F^+$ -центров — два катиона ( $^{135}Ba$  или  $^{137}Ba$ ). Фактор  $g$  для  $F^+$ -центра в монокристалле  $BaO$  имеет наибольший отрицательный сдвиг ( $g=1,936$ ). Отрицательный сдвиг  $g$ -фактора для  $F^+$ -центров в оксидах ШЗМ можно объяснить тем, что электрон  $F^+$ -центра находится не только в анионной вакансии и на  $s$ -орбиталях катионов первой координационной сферы, но и на  $p$ -орбиталях ближайших катионов, поэтому возникает спин-орбитальное взаимодействие. Тогда  $g$ -фактор определяется соотношением (5.2). Знак сдвига

Таблица 5.5

Распространенность и ядерный спин катионов оксидов щелочно-земельных металлов

| Катион     | $K_p, \%$ | $I$ |
|------------|-----------|-----|
| $^{25}Mg$  | 10,1      | 5/2 |
| $^{43}Ca$  | 0,13      | 7/2 |
| $^{87}Sr$  | 7,02      | 9/2 |
| $^{135}Ba$ | 6,6       | 3/2 |
| $^{137}Ba$ | 11,3      | 3/2 |

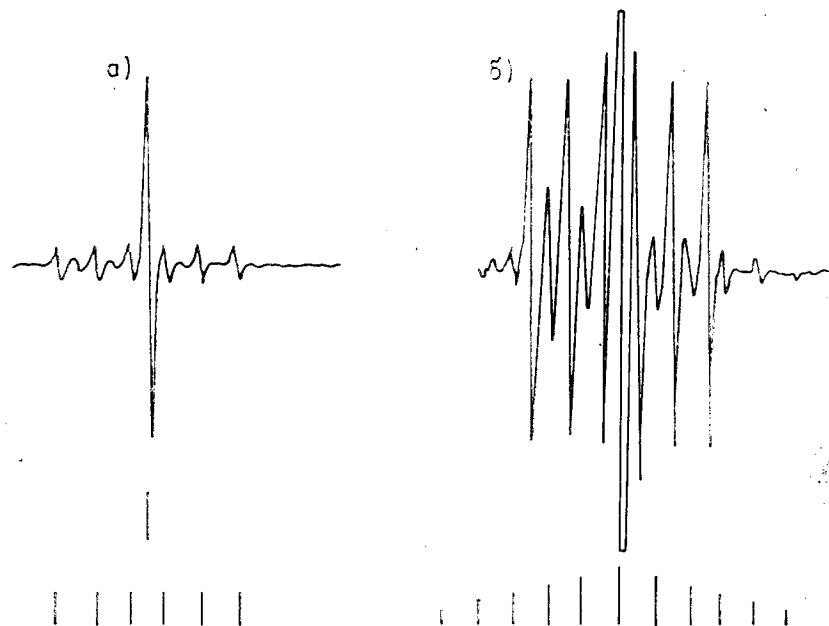


Рис. 5.10. Спектр ЭПР  $F^+$ -центра в кристалле  $MgO$  (магнитное поле параллельно (111)) [227]:

$a$  — сверхтонкая структура от одного иона  $^{25}Mg$  с ядерным спином  $5/2$ ;  $b$  — сверхтонкая структура от двух ионов  $^{25}Mg$  с ядерным спином  $5/2$

$g$ -фактора определяется знаком постоянной спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$ . Для оксидов ЩЗМ  $\lambda$  имеет положительную величину, поэтому  $g$ -фактор для  $F^+$ -центров в оксидах ЩЗМ имеет отрицательный сдвиг.

#### 5.4.2. Оптические свойства электронных центров

При изучении термического отжига облученных нейтронами монокристаллов  $MgO$  было установлено, что интенсивность полосы поглощения с максимумом 5,0 эВ (250 нм) коррелирует с интенсивностью линии спектра ЭПР  $F^+$ -центров в  $MgO$  [339].

Была определена сила осциллятора  $F^+$ -центра в монокристалле  $MgO$  по формуле Смакулы ( $f=0,8$ ) [344]. Исследованиями спектра ЭПР и полосы оптического поглощения с максимумом 5,0 эВ в монокристаллах  $MgO$ , облученных нейтронами, электронами и аддитивно-окрашенных в парах магния, было показано, что полоса поглощения с максимумом 5,0 эВ

Таблица 5.6  
Оптические свойства электронных центров в монокристаллах  $MgO$  [232]

| Электронный центр | Положение максимума полосы поглощения $E$ , эВ | Полуширина полосы поглощения $\Delta E$ , эВ | Сила осциллятора $f$ | Положение максимума люминесценции $E$ , эВ | Полуширина полосы люминесценции $\Delta E$ , эВ   |
|-------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| $F$               | 5,03 (80 K)*<br>5,01 (300 K)                   | 0,77 (300 K)                                 | 1,25<br>0,7          | 2,4                                        |                                                   |
| $F^+$             | 4,92 (300 K)<br>4,96 (80 K)                    | 0,62 (300 K)<br>0,57 (4,2 K)                 | 0,8                  | 3,13 (80 K)<br>3,22 (77 K)<br>3,16 (300 K) | 0,65<br>0,6 (80 K)<br>0,59 (77 K)<br>0,66 (300 K) |

\* В скобках указана температура измерения.

обусловлена не только  $F^+$ -центрами [245]. Было предположено, что эта полоса поглощения обусловлена также  $F$ -центрами (анионная вакансия, захватившая два электрона). Наблюдалось уменьшение интенсивности полосы поглощения с максимумом 5,0 эВ в аддитивно-окрашенных монокристаллах  $MgO$  при воздействии ультрафиолетового излучения. При этом наблюдался спектр ЭПР  $F^+$ -центров в  $MgO$ . Было предположено, что при воздействии ультрафиолетового излучения на аддитивно-окрашенный монокристалл  $MgO$  происходит превращение  $F$ -центра в  $F^+$ -центр (фотоконверсия) [245]. Кроме того, наблюдалось смещение поглощения полосы поглощения от 5,0 до 4,92 эВ. Поэтому утверждается, что в аддитивно-окрашенных монокристаллах полоса поглощения с максимумом 5,01 эВ и полушириной 0,77 эВ обусловлена  $F$ -центрами, а полоса поглощения с максимумом 4,92 эВ и полушириной 0,62 эВ —  $F^+$ -центрами (табл. 5.6). С учетом силы осциллятора для  $F^+$ -центра в монокристалле  $MgO$  ( $f=0,8$  [339]) получена сила осциллятора для  $F$ -центра ( $f=1,25$  [245],  $f=0,7$  [334]).

Наблюдалась фотолюминесценция  $F^+$ -центров в монокристаллах  $MgO$ , облученных электронами с энергией 2,0 МэВ при температуре 80 К [183]. Полоса люминесценции  $F^+$ -центров имеет максимум 3,13 эВ, ее полуширина равна 0,6 эВ. Сравнивалась фотолюминесценция монокристаллов  $MgO$ , облученного нейтронами и аддитивно-окрашенного [187]. При возбуждении люминесценции монокристалла  $MgO$ , облученного нейтронами, наблюдается полоса люминесценции с максимумом 3,16 эВ ( $\Delta E=0,6$  эВ), а в спектре фотолюминесценции аддитивно-окрашенного монокристалла  $MgO$  наблюдается полоса люминесценции с максимумом 2,4 эВ. Эта полоса люминесценции в аддитивно-окрашенном монокристалле  $MgO$  обусловлена излучением  $F$ -центров (см. табл. 5.6) [184]. Оптические свойства

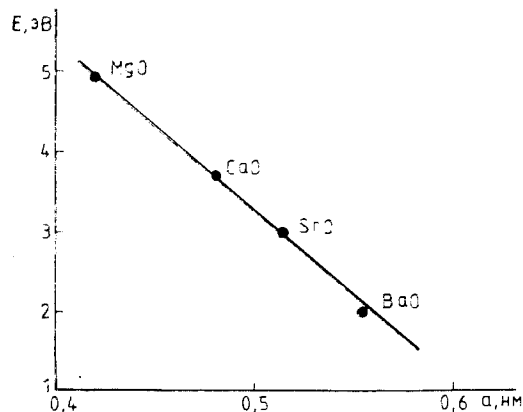


Рис. 5.11. Зависимость энергии оптического перехода  $F^+$ -центров от параметра кристаллической решетки оксидов щелочно-земельных металлов

электронных центров CaO, SrO и BaO менее изучены. Для экспериментально определенных положений полос поглощения  $F^+$ -центров в монокристаллах MgO, CaO, SrO и BaO выполняется правило Моллво—Айви (рис. 5.11).

Теоретически рассчитанные разности энергий состояний  $1t_{1u}$  и  $1a_{1g}$  (что соответствует энергии оптического поглощения) для  $F^+$ - и  $F$ -центров в монокристаллах MgO равны 5,12 и 4,67 эВ соответственно [142]. Установлено, что в сферах анионной вакансии  $F^+$ - и  $F$ -центров локализируются заряды  $-0,51 e$  и  $-0,62 e$  соответственно, т. е. имеет место значительный перенос электронного заряда в «межатомную» область. Захват электрона  $F^+$ -центром, т. е. образование  $F$ -центра, ведет к незначительному изменению зарядов катионов, а заряды анионов во второй координационной сфере вакансии остаются прежними [142].

В спектрах ЭПР был обнаружен анизотропный электронный  $F_c^+$ -центр, который представляет собой комплекс из  $F^+$ -центра и катионной вакансии [339]. Этому центру соответствует полоса поглощения с максимумом 3,6 эВ (эксперимент) или 2,42 эВ (теория) [224].

Теоретическими расчетами [248] и методом ЭПР [186] было показано существование в монокристалле MgO электронного центра  $F_t$ . Для  $F_t$ -центра могут существовать две модели. В обеих моделях  $F_t$ -центр имеет два электрона, локализованных на двух анионных вакансиях, расположенных в направлении  $\langle 100 \rangle$ . В первой модели анионные вакансии разделены катионом, а во второй — катион отсутствует и  $F_t$ -центр состоит из трех вакансий. Сверхтонкая структура спектра ЭПР на центральном катионе  $F_t$ -центра могла бы, разумеется, подтвердить справедливость первой модели, но это оказывается невыполни-

мым. С точки зрения теории, решающее значение имеет синглет-синглетное расщепление. Оно показывает, что наблюдается вторая модель, а именно  $F_t$ -центр с тремя вакансиями [150].

### 5.5. МЕХАНИЗМ СОЗДАНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ОКСИДАХ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ударный механизм создания радиационных дефектов является общим для всех веществ. В этом случае в результате упругого столкновения первичной частицы (нейтрона, электрона или иона) с атомами вещества последние получают кинетическую энергию, достаточно большую для разрыва связей, выхода из узла кристаллической решетки и изменения локального окружения. В настоящее время известно, что ударный механизм является основным для металлов, полупроводников и большинства ионных кристаллов.

Оксиды ЩЗМ занимают промежуточное положение между ионными кристаллами (галогенидами щелочных металлов) и полупроводниками. По ионности химических связей и ширине запрещенной зоны оксиды ЩЗМ можно отнести к ионным кристаллам, а по ширине валентной зоны и энергии связи экситона — к полупроводникам [96].

В полупроводниках радиационные дефекты создаются в основном в результате ударного механизма при упругом рассеянии нейтронов, электронов или тяжелых заряженных частиц на атомах полупроводника. Распространенными дефектами являются области разупорядочения, содержащие вакансии в центре области и имеющие повышенную концентрацию межузельных атомов на периферии. Точечным дефектам и их комплексам, состоящим из структурных дефектов и примесей, соответствуют в запрещенной зоне различные акцепторные и донорные энергетические уровни. Примесные атомы могут способствовать образованию точечных радиационных дефектов при воздействии излучения с подпороговой энергией [69].

В галогенидах щелочных металлов точечные радиационные дефекты создаются в основном при распаде электронных возбуждений. Безусловно, действует и ударный механизм, но его эффективность невелика. В настоящее время можно считать доказанным, что в галогенидах щелочных металлов радиационные дефекты эффективно возникают при создании экситонов или разделенных электронов и дырок. Энергия, передаваемая иону при безызлучательном распаде экситона или рекомбинации электрона с дыркой, достаточна для создания пары Френкеля.

Разработаны критерии для оценки вероятности создания точечных радиационных дефектов при распаде электронных возбуждений [69, 99, 100]. Во-первых, необходимо, чтобы энергия электронных возбуждений была больше пороговой энергии создания радиационных дефектов. Такие условия создать нетрудно, однако это не всегда приводит к созданию точечных дефектов. Поэтому нужно, чтобы соблюдалось и второе условие: время жизни электронных возбуждений в элементарной ячейке должно быть больше периода колебаний кристаллообразующих частиц. Оба условия выполняются не так часто. Время жизни электронных возбуждений существенно возрастает, если распад экситонов происходит в автолокализованных состояниях. Анализ возможностей автолокализации экситонов в различных ионных кристаллах показал, что одно- и двухцентровые автолокализованные экситоны существуют в галогенидах щелочных и щелочно-земельных металлов, в гидриде лития, в некоторых галогенидах свинца и серебра. Этот факт следует учитывать при прогнозировании радиационной стойкости ионных кристаллов. Эти условия были дополнены требованием наличия в кристалле плотноупакованных направлений и возможности передачи энергии в виде динамических краудеонов [69, 99].

Механизм создания точечных дефектов в галогенидах щелочных металлов весьма подробно изложен в обзорах [99, 100]. Основное внимание уделено механизму создания пар  $F-H$  и  $\alpha-I$  в галогенидах щелочных металлов при распаде электронных возбуждений ( $F$ -центр — анионная вакансия, захватившая электрон;  $H$ -центр — нейтральный межузельный анион;  $I$ -центр — межузельный ион галоида;  $\alpha$ -центр — анионная вакансия). Рассмотрим дефектообразование в кристалле  $MgO$  — типичном представителе группы оксидов ЩЗМ с кристаллической структурой типа  $NaCl$ . Дефектом Френкеля в  $MgO$  является пара вакансия — межузельный ион в анионной или катионной подрешетке. В настоящее время относительно хорошо изучены свойства электронных центров — кислородных вакансий с одним ( $F^+$ -центр) или двумя ( $F$ -центр) локализованными электронами. Менее изученными являются собственные дырочные центры  $V^-$  и  $V^0$  (в состав которых не входят примеси (см. рис. 5.1)), которые представляют собой катионные вакансии, захватившие одну или две дырки.

Нет надежных сведений о свойствах центров, содержащих межузельные анионы и катионы.  $F$ -центру соответствует полоса оптического поглощения с максимумом 5,0 эВ (250 нм). Имеющиеся сведения о создании дефектов Френкеля в монокристалле  $MgO$  связаны в основном с изучением оптических свойств  $F^+$ -центров в зависимости от вида, энергии и дозы излучения. Определение концентрации  $F^+$ -центров только по по-

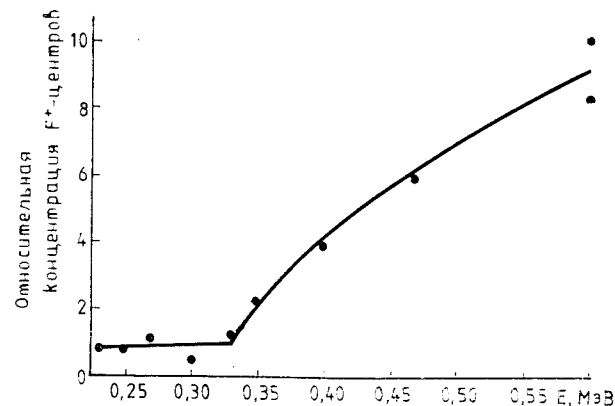


Рис. 5.12. Зависимость эффективности накопления  $F^+$ -центров в монокристалле  $MgO$  от энергии падающих на кристалл электронов [186]

лосе оптического поглощения с максимумом 250 нм является неоднозначным. Полоса поглощения с такой же длиной волны — электронный переход с переносом заряда от кислорода к иону  $Cr^{2+}$ . Данный переход в кристаллах разрешен, и его сила осциллятора сравнима с силой осциллятора оптического перехода в  $F^+$ -центре. Поэтому при изучении механизма создания  $F^+$ -центров необходимо учитывать вклад в полосу поглощения с максимумом 250 нм ионов  $Cr^{2+}$ , которые возникают при изменении валентного состояния  $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}$  в радиационно-стимулированных процессах.

Для определения основной характеристики дефектообразования по механизму упругих соударений (ударный механизм) — пороговой энергии смещения иона  $T_d$  обычно используют зависимость концентрации дефектов от энергии электронов. Зависимость концентрации созданных  $F^+$ -центров в монокристалле  $MgO$  от энергии электронов резко увеличивается при энергии электронов, превышающей 0,33 МэВ (рис. 5.12) [186]. Минимальная энергия электронов для создания анионных пар Френкеля равна 0,33 МэВ, а соответствующая пороговая энергия смещения для иона кислорода в  $MgO$ , вычисленная по формуле (4.2), равна 60 эВ [187]. Эта энергия близка к теоретически вычисленной энергии ( $\sim 40$  эВ) разделения заряженных компонент анионной пары дефектов Френкеля в кристалле  $MgO$ .

Попытки объяснить создание радиационных дефектов в оксидах ЩЗМ в результате распада электронных возбуждений пока не принесли успеха [5, 89, 91]. Модель создания дефектов Френкеля в результате распада электронных возбуждений

в оксидах ЩЗМ не применима [69, 99], так как энергия электронных возбуждений в них меньше пороговой энергии и (или) время жизни электронного возбуждения слишком мало для создания разделенных пар вакансия — межузельный ион. Например, в монокристаллах  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  не обнаружены автолокализованные состояния экситонов, электронов или дырок, что свидетельствует о малом времени жизни электронных возбуждений [69]. Однако поиск подпороговых механизмов создания дефектов Френкеля в оксидах ЩЗМ в настоящее время продолжается.

Была выдвинута гипотеза о существовании высокоэффективного подпорогового механизма создания анионных пар дефектов Френкеля в монокристалле  $\text{MgO}$ , причем сам механизм не обсуждался [88, 89]. Предполагается, что полосы оптического поглощения с максимумами 5,73 и 4,27 эВ связаны с оптическими переходами в анионной вакансии и в межузельных ионах кислорода соответственно [89].

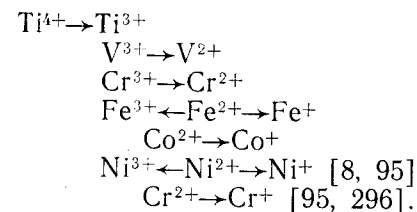
Необходимо отметить, что полосы поглощения с максимумами 5,7 и 4,3 эВ связаны также с электронными переходами с переносом заряда от иона кислорода на ион  $\text{Fe}^{3+}$ . Это обстоятельство было учтено при дальнейшем изучении ионизационного механизма с учетом стабилизации примесными ионами  $\text{Fe}^{3+}$  созданных в анионном узле пар дефектов Френкеля. Не существует достаточно убедительных аргументов в пользу неударного механизма создания анионных пар дефектов Френкеля. Известно также, почему не наблюдается полоса поглощения с максимумом 5,0 эВ, обусловленная  $F^+$ -центрами (анионная вакансия с локализованным на ней электроном) [89]. Но если в монокристаллах  $\text{MgO}$  создаются анионные вакансии, то они должны захватывать электроны, возникающие при рентгеновском облучении, с образованием  $F^+$ -центров.

Неударный механизм создания радиационных дефектов в анионной подрешетке монокристаллов  $\text{MgO}$  обнаружен при высоких плотностях возбуждения электронной подсистемы. Установлено, что при облучении электронами с энергией 0,135 МэВ пороговая мощность поглощенной энергии равна  $\sim 1,7 \cdot 10^{15}$  Гр·с<sup>-1</sup>, при меньшей мощности неударный механизм генерации стабильных анионных пар дефектов Френкеля не реализуется [151]. В особо чистых монокристаллах  $\text{MgO}$  стабильные  $F^+$ -центры не образуются даже при больших плотностях возбуждения. Этот экспериментальный факт объясняется закреплением межузельных ионов кислорода, созданных в монокристаллах  $\text{MgO}$  при облучении сильнооточным пучком электронов подпороговой энергии, примесными ионами переходных металлов, например железа  $\text{Fe}^{3+}$  [151].

## РОЛЬ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА В СОЗДАНИИ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ОКСИДАХ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

### 6.1. ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Как уже отмечалось в главе 2, ионы переходных металлов группы железа в оксидах ЩЗМ находятся в различных валентных состояниях. Под действием электронов, рентгеновского, ультрафиолетового и  $\gamma$ -излучения ионы металлов группы железа в оксидах ЩЗМ могут изменять свое валентное состояние. Иногда валентное состояние ионов металлов группы железа можно изменять термохимической обработкой в восстановительной или окислительной среде. В оксидах ЩЗМ под действием ионизирующего излучения наблюдались следующие изменения валентного состояния ионов металлов группы железа [226]:



Некоторые электронные конфигурации ионов переходных металлов, возникающие в результате действия ионизирующего излучения, неустойчивы, и такие ионы, например  $\text{Cr}^+$ , могут существовать только при низких температурах [95]. В монокристалле  $\text{MgO}$ , легированном титаном, как после воздействия рентгеновского излучения, так и в результате термохимической обработки в восстановительной среде появляются одинаковые центры — ионы  $\text{Ti}^{3+}$  ромбической симметрии [227]. Спектр ЭПР и параметры спин-гамильтониана этого центра были рассмотрены в главе 2.

Ионы ванадия в монокристалл  $\text{MgO}$  входят в основном в состоянии  $\text{V}^{3+}$ , и лишь незначительное количество ионов  $\text{V}^{2+}$  можно обнаружить методом ЭПР. Увеличить концентрацию ионов  $\text{V}^{2+}$  в монокристалле  $\text{MgO}$  можно термохимической обработкой в водороде, возникающие при этом ионы  $\text{V}^{2+}$  имеют октаэдрическую симметрию [226]. Но при больших концентра-

циях ионов ванадия ( $>1\%$ ) в спектре ЭПР монокристалла MgO появляются линии, относящиеся к ионам  $V^{2+}$  ромбической симметрии [28, 194, 338]. В монокристалле MgO, легированном ванадием, после воздействия рентгеновского излучения в спектре ЭПР обнаружены дополнительные линии, относящиеся к двум центрам, содержащим ванадий ромбической симметрии ( $R1$ ,  $R2$ ). Эти центры неустойчивы при комнатной температуре и исчезают в течение нескольких дней даже при хранении монокристалла MgO в темноте [200]. Спектры ЭПР ионов  $V^{2+}$  ромбической симметрии можно описать следующим спин-гамильтонианом [200]:

$$\begin{aligned} H = & g_x \beta B_x S_x + g_y \beta B_y S_y + g_z \beta B_z S_z + \\ & + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E (S_x^2 + S_y^2) + \\ & + S_x A_x I_x + S_y A_y I_y + S_z A_z I_z, \end{aligned} \quad (6.1)$$

где  $S=3/2$ ;  $I=7/2$ . При этом ось  $z$  спин-гамильтониана выбрана в направлении  $\langle 001 \rangle$ , ось  $x$  — в направлении  $\langle 110 \rangle$ , а ось  $y$  — в направлении  $\langle 111 \rangle$ .

Получены следующие параметры спин-гамильтониана для центра  $R1_{V^{2+}}$  (ион  $V^{2+}$  ромбической симметрии [200]):

$$\begin{aligned} g_z &= 1,9779 \pm 0,0005; \\ g_x &= 1,9814 \pm 0,0005; \\ g_y &= 1,9793 \pm 0,0005; \\ D &= -0,0580 \pm 0,0001 \text{ см}^{-1}; \\ E &= 0,1126 \pm 0,0001 \text{ см}^{-1}; \\ A_z &= -(74,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \\ A_x &= -(73,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \\ A_y &= -(73,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

Интенсивность линий ЭПР для иона  $V^{2+}$  ромбической симметрии в центре  $R2_{V^{2+}}$  составляет  $15\%$  от интенсивности линий ЭПР иона  $V^{2+}$  ромбической симметрии в центре  $R1_{V^{2+}}$ .  $g$ -Факторы и параметры сверхтонкого взаимодействия  $A_x$ ,  $A_y$ ,  $A_z$  для центров  $R1_{V^{2+}}$  и  $R2_{V^{2+}}$  равны, а различаются лишь параметры спин-гамильтониана  $D$  и  $E$  [200]. Для иона  $V^{2+}$  в центре  $R2_{V^{2+}}$  параметры спин-гамильтониана  $D=0,056 \text{ см}^{-1}$  и  $E=0,103 \text{ см}^{-1}$ . Модели этих центров, предложенные в [200], аналогичны моделям центров в монокристалле MgO, содержащем ионы  $Cr^{3+}$  ромбической симметрии (см. рис. 2.6). Это предположение основано на том, что соотношения параметров  $D$  и  $E$  для центров  $R1_{V^{2+}}$  и  $R2_{V^{2+}}$ , содержащих ионы  $V^{2+}$  ромбической симметрии, различаются незначительно:  $D_{R1}/D_{R2}=0,97$ ;  $E_{R1}/E_{R2}=0,89$  [200], как и для центров  $R1_{Cr^{3+}}$  и  $R2_{Cr^{3+}}$ , содержащих ионы  $Cr^{3+}$  ромбической симметрии:  $D_{R1}/D_{R2}=0,98$ ;  $E_{R1}/E_{R2}=0,88$  [335].

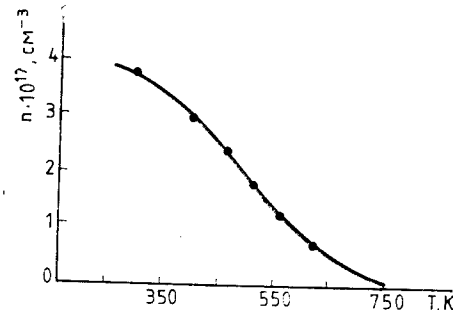
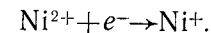


Рис. 6.1. Зависимость концентрации ионов  $Ni^{2+}$  (или  $Ni^{3+}$ ) от температуры изохронного отжига в монокристалле  $Ni_{0,25}Mg_{0,75}O$ , облученном рентгеновскими лучами

Параметры спин-гамильтониана для центров с ионами  $V^{2+}$  ромбической симметрии, полученных в результате воздействия рентгеновского излучения на монокристаллы MgO [200], отличаются от параметров спин-гамильтониана для центров, содержащих ионы  $V^{2+}$  той же локальной симметрии в монокристаллах MgO, легированных ванадием ( $>1\%$ ) (см. табл. 2.5) [194].

В спектрах ЭПР монокристаллов MgO, легированных никелем, после воздействия рентгеновского излучения появляется узкая одиночная линия с  $g=2,169 \pm 0,005$ , относящаяся к иону  $Ni^{2+}$  [338] или к иону  $Ni^{3+}$  [94, 201, 230]. Было исследовано влияние рентгеновского излучения на спектры ЭПР монокристаллических твердых растворов  $Ni_cMg_{1-c}O$  при  $c=0,01$ ;  $0,05$ ;  $0,25$ ;  $0,35$ . До облучения спектры ЭПР монокристаллов  $Ni_cMg_{1-c}O$  состояли из широкой симметричной линии с  $g=2,23 \pm 0,02$ , которая обусловлена ионами  $Ni^{2+}$  [8, 308]. После воздействия рентгеновского излучения на монокристаллы  $Ni_cMg_{1-c}O$  в спектрах ЭПР при всех концентрациях никеля появляется дополнительная узкая линия ( $\Delta H=5 \text{ Гс}$ ) на фоне широкой линии ( $\Delta H \approx 280 \text{ Гс}$ ) ЭПР иона  $Ni^{2+}$ . Эта дополнительная линия в спектре ЭПР в [8], как и в [338], приписана иону  $Ni^{3+}$ , который образовался при рентгеновском облучении по реакции



На основе экспериментальных исследований зависимости концентрации ионов  $Ni^{3+}$  от температуры изохронного отжига монокристалла  $Ni_{0,25}Mg_{0,75}O$  была исследована термическая стабильность этого центра с  $g=2,18 \pm 0,02$  (рис. 6.1) [8]. Наблюдалась аналогичная зависимость концентрации радиационного центра с  $g=2,166 \pm 0,003$ , который в [94] отнесен к иону  $Ni^{3+}$ , от температуры изохронного отжига в поликристалле MgO, поэтому пик термостимулированной люминесценции ( $515 \text{ К}$ ) в поликристалле MgO связывают с процессом



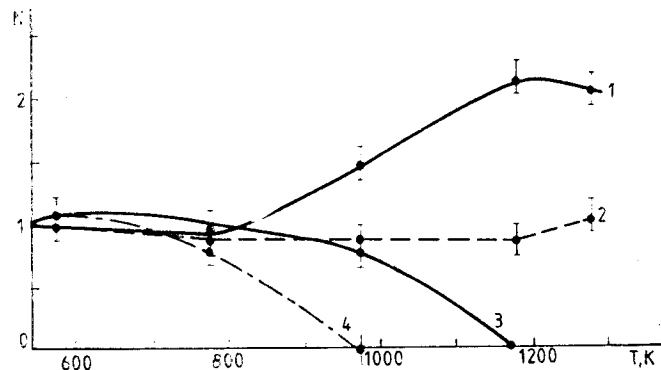


Рис. 6.2. Зависимость концентрации ионов  $\text{Cr}^{3+}$  (1),  $\text{Fe}^{3+}$  (2),  $\text{Mn}^{4+}$  (3),  $\text{Ni}^{3+}$  (4) от температуры термохимической обработки в водороде монокристалла  $\text{MgO}$ , легированного литием и никелем [169]

и с последующей рекомбинацией подвижных дырок с электронами, локализованными на центрах свечения [94, 95].

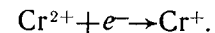
Для монокристаллов  $\text{MgO}$ , легированных литием (0,04%) и никелем (0,001%), во время их выращивания методом зонной плавки после термохимической обработки в водороде наблюдался фотохронный процесс [278]. Было исследовано влияние термохимической обработки на концентрацию ионов переходных металлов группы железа в этих монокристаллах, определенную методом ЭПР (рис. 6.2). В спектрах поглощения монокристаллов  $\text{MgO}:(\text{Ni}+\text{Li})$  наблюдали полосы с максимумами 4,3 и 5,7 эВ, обусловленные электронными переходами с переносом заряда иона  $\text{Fe}^{3+}$ , а также полосы с максимумами 2,6; 3,8 и 5,0 эВ, отнесенные к поглощению ионами  $\text{Ni}^{3+}$  [278]. После отжига монокристаллов  $\text{MgO}:(\text{Ni}+\text{Li})$  в водороде при температуре выше 1000 К полосы поглощения, обусловленные ионами  $\text{Ni}^{3+}$ , исчезают. Именно для таких кристаллов наблюдался фотохронный процесс. После облучения ультрафиолетовым светом с энергией больше 3,5 эВ (350 нм) увеличивается концентрация ионов  $\text{Ni}^{3+}$  и уменьшается концентрация ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Этот процесс является обратимым при воздействии света с энергией 2,6 эВ (480 нм) [278].

В спектрах ЭПР монокристаллов  $\text{MgO}$ , содержащих ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  после воздействия рентгеновского излучения, наблюдались линии, принадлежащие ионам  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Ni}^+$  [338]. Спектр ЭПР иона  $\text{Fe}^+$ , возникающего после воздействия рентгеновского излучения в монокристалле  $\text{MgO}$ , состоит из одиночной линии с  $g=4,15$ . Спектр ЭПР иона  $\text{Fe}^+$  в монокристалле  $\text{MgO}$  можно наблюдать только при температуре ниже 20 К, так

же как и спектр ЭПР иона  $\text{Co}^{2+}$ , имеющего ту же электронную конфигурацию  $3d^7$ , что вызвано спин-решеточной релаксацией [338]. Ион  $\text{Fe}^+$  в монокристалле  $\text{MgO}$  может существовать некоторое время при комнатной температуре, он неустойчив, но температура его распада в настоящее время пока еще не определена. Известно только, что после нагрева монокристаллов  $\text{MgO}$ , содержащих ионы  $\text{Fe}^+$ , до температуры 600 К в спектре ЭПР линия с  $g=4,15$ , связанная с ионом  $\text{Fe}^+$ , исчезает полностью.

До облучения монокристалла  $\text{MgO}$  методами ЭПР и оптической спектроскопии обнаружены ионы хрома в состоянии  $\text{Cr}^{3+}$ . Не исключена возможность существования в монокристалле  $\text{MgO}$  и ионов  $\text{Cr}^{2+}$ , однако их трудно обнаружить, так как спектр ЭПР для ионов  $\text{Cr}^{2+}$  отсутствует и при малых концентрациях ионов  $\text{Cr}^{2+}$  не наблюдается полоса поглощения, обусловленная электронным переходом  ${}^5E_g(D) \rightarrow {}^5T_{2g}(D)$ . О присутствии ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{MgO}$  обычно судят по полосе поглощения с максимумом 5,0 эВ, которая относится к электронному переходу с переносом заряда. В монокристаллах  $\text{MgO}$ , содержащих ионы хрома, после воздействия рентгеновского излучения наблюдался спектр ЭПР ионов  $\text{Cr}^+$  [284].

Концентрация ионов  $\text{Cr}^+$ , возникающих после воздействия на монокристалл  $\text{MgO}$  ионизирующего излучения, зависит от наличия других примесей и их валентного состояния, например концентрация ионов  $\text{Cr}^+$  больше при наличии в монокристаллах  $\text{MgO}$  трехвалентных примесей ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) [95, 284]. В этом случае в монокристаллах  $\text{MgO}$  до облучения ионы хрома, вероятно, находятся в состоянии  $\text{Cr}^{2+}$ . Это подтверждается тем, что в спектрах поглощения монокристаллов  $\text{MgO}$ , содержащих ионы железа и хрома, наблюдаются полосы с максимумами 5,7; 5,0 и 4,3 эВ. Создание ионов  $\text{Cr}^+$  в монокристалле  $\text{MgO}$  связано с тем, что большое количество электронов, образовавшихся под действием ионизирующего излучения, локализуется на ионах  $\text{Cr}^{2+}$ :



Ион  $\text{Cr}^+$  в монокристалле  $\text{MgO}$  неустойчив. Пик термостимулированной люминесценции при температуре 200 К объясняют тепловой ионизацией иона  $\text{Cr}^+$  [95]. Методом ЭПР была исследована зависимость концентрации ионов  $\text{Cr}^+$  после воздействия рентгеновского излучения от температуры изохронного отжига монокристаллов  $\text{MgO}$ , легированных алюминием (рис. 6.3) [95]. Наблюдающийся медленный спад интенсивности линии ЭПР, относящейся к иону  $\text{Cr}^+$ , в интервале температур 100—200 К объясняется рекомбинацией дырок, освобождающихся в пике термостимулированной люминесценции при температуре 185 К, с электронами на ионе  $\text{Cr}^+$ .

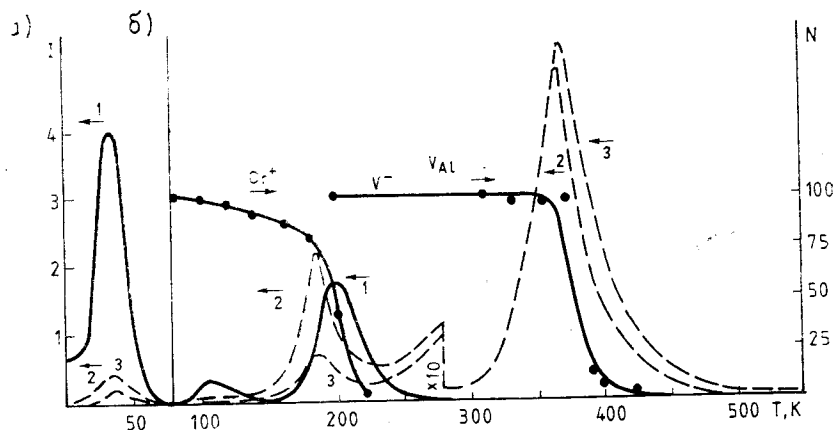
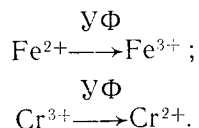


Рис. 6.3. Термостимулированная люминесценция монокристалла MgO—Al, облученного рентгеновскими лучами при 4,2 (а) и 77 (б) К, для излучения 5,1 (1), 3,3 (2) и 2,6 (3) эВ, а также зависимости относительной концентрации  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $V_{\text{Al}}$ ,  $V^-$ -центров от температуры изохронного отжига [95]

Наблюдалось необычное действие термической обработки и рентгеновского излучения на концентрацию ионов  $\text{Cr}^{3+}$  октаэдрической симметрии в монокристаллах MgO [337]. Термическая обработка монокристаллов MgO в вакууме в течение 2 ч при температуре 1800 К приводила к увеличению концентрации ионов  $\text{Cr}^{3+}$  октаэдрической симметрии на 20%. После воздействия рентгеновского излучения концентрация ионов  $\text{Cr}^{3+}$  октаэдрической симметрии в монокристаллах MgO уменьшалась в зависимости от времени облучения на 50—80%, а нагрев облученных монокристаллов MgO до температуры 600—700 К (прекращалось синее свечение термостимулированной люминесценции) приводил к дальнейшему уменьшению концентрации ионов  $\text{Cr}^{3+}$  октаэдрической симметрии [337].

Изменение валентного состояния ионов хрома и железа в монокристаллах MgO наблюдалось также в фотостимулированных процессах при облучении ультрафиолетовым светом по реакциям [316]



В этих процессах использовался нефльтрованный свет дейтериевой лампы. Облучение проводилось при температуре 450 К, чтобы исключить создание дырочных центров в монокристаллах

MgO. Были определены сила осциллятора перехода с переносом заряда иона  $\text{Cr}^{2+}$  ( $f=0,02$ ) и полуширина полосы поглощения с максимумом 5,0 эВ ( $\Delta E=0,53$  эВ) [316].

## 6.2. УЧАСТИЕ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА В СОЗДАНИИ И РАЗРУШЕНИИ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ

Исследованию влияния примесей на создание дырочных центров в оксидах ШЗМ уделяется много внимания (см. обзоры [226, 232, 310]). При этом особенно часто рассматривается влияние на создание дырочных центров ионов переходных металлов группы железа. Это связано с тем, что даже преднамеренно неактивированные оксиды ШЗМ всегда содержат ионы переходных металлов группы железа, которые под действием ионизирующего излучения легко изменяют свою валентность и могут служить как дырочными, так и электронными центрами захвата. Кроме того, при изоморфном замещении катионов в оксидах ШЗМ неизовалентными ионами (например, ионами  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  и т. д.) для выполнения электронейтральности должны существовать катионные вакансии, компенсирующие избыточный заряд. Иногда эти вакансии называют компенсирующими, чтобы отличать их от катионных вакансий, созданных радиацией.

Из экспериментальных данных известно, что концентрация дырочных центров в кристаллах MgO уменьшается при увеличении в них концентрации ионов кобальта, хрома, марганца, титана [226], хотя присутствие ионов  $\text{Cr}^{3+}$  должно увеличивать количество катионных вакансий для компенсации избыточного заряда, что должно приводить к увеличению концентрации дырочных центров.

Было изучено влияние рентгеновского и  $\gamma$ -излучения на концентрацию различных хромсодержащих центров в монокристаллах MgO [117]. Для этого использовались бесфононные линии люминесценции, обусловленные электронным переходом  ${}^2E_g(D) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$  в ионе  $\text{Cr}^{3+}$ . Установлено, что до облучения монокристаллов MgO в спектрах люминесценции ионов  $\text{Cr}^{3+}$  кроме бесфононной R-линии, обусловленной электронным переходом в одиночном ионе  $\text{Cr}^{3+}$  октаэдрической симметрии, наблюдаются также бесфононные линии люминесценции, обусловленные электронными переходами в ионе  $\text{Cr}^{3+}$  тетрагональной симметрии. Положения максимумов бесфононных линий люминесценции ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и идентификация хромсодержащих центров, вызывающих эти линии люминесценции, приведены в табл. 2.7.

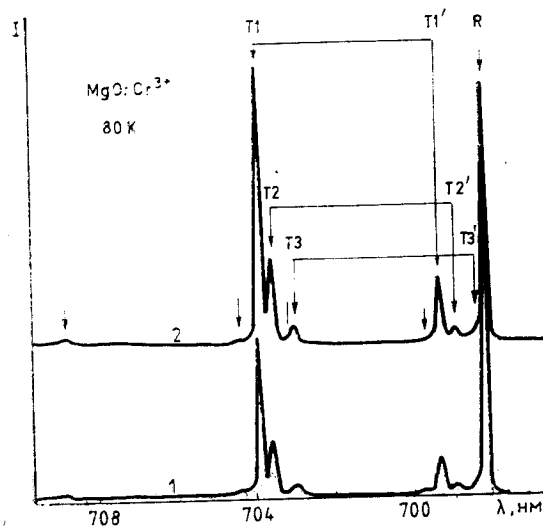


Рис. 6.4. Спектры люминесценции ионов  $\text{Cr}^{3+}$  октаэдрической и тетрагональной симметрии в монокристалле  $\text{MgO}$  в области бесфононного перехода  ${}^2E_g(D) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ :  
1 — исходный спектр; 2 — после 8-часового рентгеновского облучения

После воздействия рентгеновского излучения на монокристаллы  $\text{MgO}$  интенсивность бесфононной линии в спектре люминесценции, обусловленной ионами  $\text{Cr}^{3+}$  октаэдрической симметрии, уменьшается, а интенсивность бесфононных линий в спектре люминесценции, обусловленных электронными переходами в ионах  $\text{Cr}^{3+}$  тетрагональной симметрии, увеличивается (рис. 6.4). Примерно так же влияет  $\gamma$ -излучение на спектр люминесценции ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{MgO}$ . В обоих случаях изменение спектра люминесценции ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{MgO}$  в результате воздействия ионизирующего излучения показывает, что концентрация ионов  $\text{Cr}^{3+}$  октаэдрической симметрии по отношению к концентрации ионов  $\text{Cr}^{3+}$  тетрагональной локальной симметрии уменьшается после воздействия ионизирующего излучения (рис. 6.5). Изменения спектра люминесценции ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{MgO}$  под действием рентгеновского и  $\gamma$ -излучения исчезают только при температуре отжига  $900^\circ\text{C}$  (см. рис. 6.5). Отжиг и ионизирующее излучение изменяют электронное состояние ионов хрома, причем для разных хромсодержащих центров эти процессы происходят с различной эффективностью, на что указывает изменение соотношения интенсивности бесфононных линий в спектре люминесценции этих центров при внешних воздействиях.

В спектрах наведенного рентгеновским и  $\gamma$ -излучением поглощения монокристалла  $\text{MgO}$ , измеренных дифференциальным методом, появляются две интенсивные полосы, которые можно от-

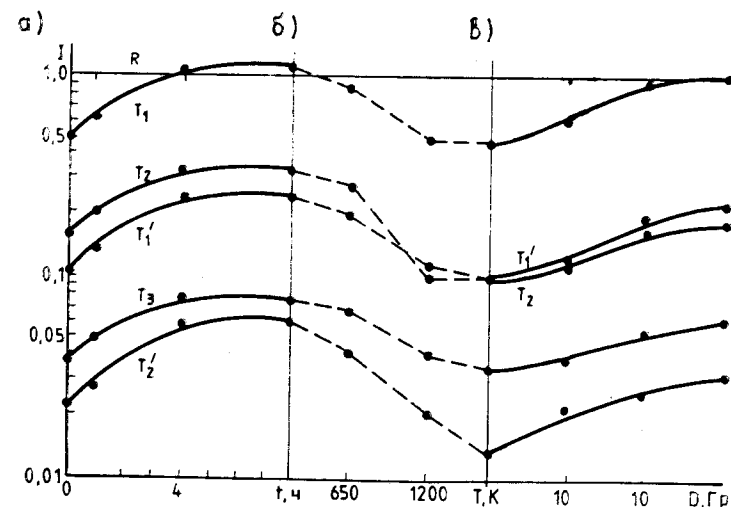


Рис. 6.5. Зависимость относительной интенсивности бесфононных линий люминесценции ионов  $\text{Cr}^{3+}$  октаэдрической и тетрагональной симметрии в монокристалле  $\text{MgO}$  при  $80\text{ K}$  от времени рентгеновского облучения (а), от температуры изохронного (30 мин) отжига (б) и поглощенной дозы  $\gamma$ -излучения (в).

Интенсивность  $R$ -линии принята за единицу

нести к электронным переходам с переносом заряда ионов  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 6.6).

В спектрах поглощения монокристаллов  $\text{MgO}$ , легированных ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , после воздействия рентгеновского и  $\gamma$ -излучения не появляется полоса с максимумом  $2,3\text{ эВ}$  ( $540\text{ нм}$ ), обусловленная поглощением дырочными центрами. В спектрах ЭПР этих кристаллов также не обнаружены линии, относящиеся к дырочным центрам. Таким образом, можно утверждать, что катионная вакансия, компенсирующая избыточный заряд иона  $\text{Cr}^{3+}$ , не участвует в создании дырочных центров в монокристалле  $\text{MgO}$ . После рентгеновского облучения в инфракрасных спектрах поглощения монокристаллов, легированных ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , не обнаружена полоса, обусловленная поглощением  $V_{\text{он}}$ -центрами ( $3323\text{ см}^{-1}$ ), хотя полоса, обусловленная поглощением  $V_{\text{он}}^-$ -центрами ( $3296\text{ см}^{-1}$ ), в исследуемом монокристалле  $\text{MgO}$  присутствует и рентгеновское излучение не влияет на ее интенсивность. Аналогичные результаты были получены и для монокристаллов  $\text{MgO}$  с более высокой концентрацией хрома ( $0,4\%$ ) [250].

Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{MgO}$  имеют две полосы поглощения с максимумами  $4,3$  и  $5,7\text{ эВ}$  в ультрафиолетовой области

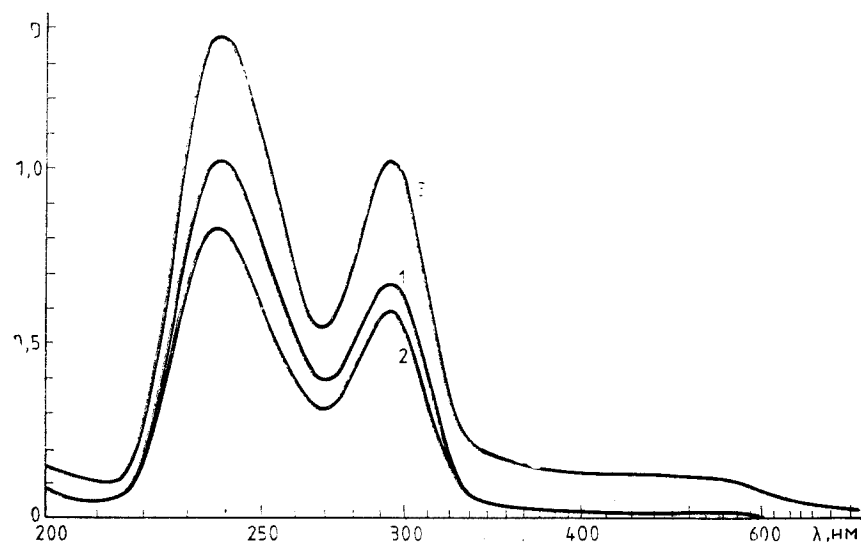


Рис. 6.6. Спектры наведенного поглощения монокристалла MgO, измеренные дифференциальным методом:

1 — после 8-часового рентгеновского облучения; 2 — после отжига при 900 °C; 3 — после воздействия  $\gamma$ -излучения ( $10^4$  Гр)

спектра, которые относятся к различным центрам, так как соотношение их интенсивностей не остается постоянным не только для разных монокристаллов MgO, но и для одного и того же монокристалла после термохимической обработки и воздействия ионизирующего излучения. Соотношение интенсивностей полос поглощения с максимумами 4,3 и 5,7 эВ зависит как от концентрации ионов железа и гидроксильной группы OH<sup>-</sup>, так и от соотношения этих концентраций.

Полоса поглощения с максимумом 4,3 эВ обусловлена электронным переходом с переносом заряда иона Fe<sup>3+</sup> октаэдрической симметрии, а полоса поглощения с максимумом 5,7 эВ — электронным переходом с переносом заряда иона Fe<sup>3+</sup> тетрагональной симметрии. Поведение полосы поглощения с максимумом 4,3 эВ относительно независимо от состава монокристалла MgO. После воздействия ионизирующего излучения интенсивность этой полосы поглощения значительно увеличивается, а следовательно, увеличивается и концентрация ионов Fe<sup>3+</sup> октаэдрической симметрии. Термохимическая обработка монокристаллов MgO на воздухе незначительно изменяет интенсивность этой полосы поглощения. Ионы Fe<sup>3+</sup> октаэдрической симметрии практически не влияют на эффективность создания дырочных центров в монокристаллах MgO, хотя известно, что

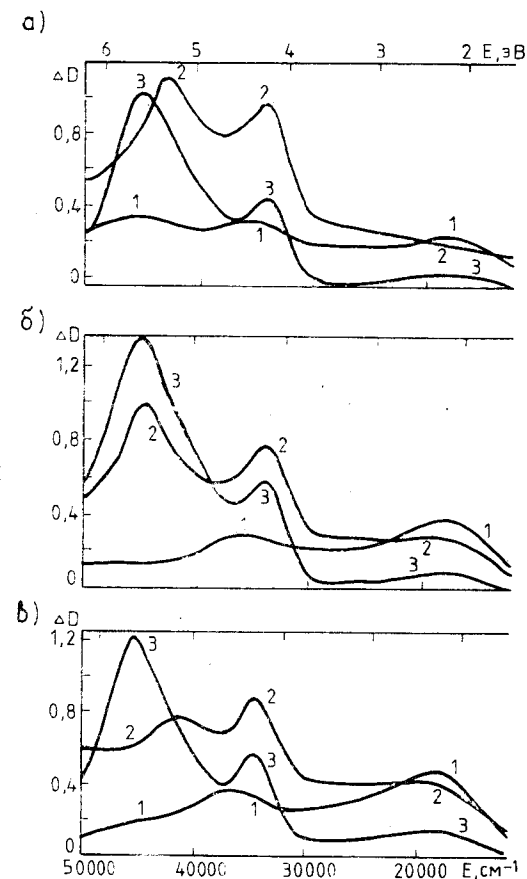


Рис. 6.7. Дифференциальные спектры оптического поглощения после воздействия  $\gamma$ -излучения (5 кГр) монокристаллов MgO типа С (1), типа M<sub>4</sub> (2), типа Ж (3) после закалки при 950 (а), 1100 (б), 1300 (в) К

ионы Fe<sup>3+</sup> при воздействии ионизирующего излучения образуются в результате локализации дырки на ионе Fe<sup>2+</sup> [226].

Большое влияние на эффективность создания дырочных центров в монокристаллах MgO оказывают ионы Fe<sup>3+</sup> тетрагональной симметрии, которые обуславливают полосу поглощения с максимумом 5,7 эВ. Чем больше интенсивность этой полосы в спектре поглощения монокристалла MgO, тем меньше интенсивность полосы поглощения с максимумом 2,3 эВ (540 нм), вызванной дырочными центрами (рис. 6.7). Такая зависимость наблюдается как для одного монокристалла MgO, закаленного при разных температурах, так и для разных монокристаллов MgO, закаленных при одной температуре. В результате термохимической обработки (закалки) на воздухе монокристаллов MgO

Таблица 6.1

Концентрация примесей в монокристаллах MgO

| Тип монокристалла | $c_{Ni} \cdot 10^{-4}, \%$ | $c_{Co} \cdot 10^{-6}, \%$ | $c_{Fe} \cdot 10^{-3}, \%$ | $c_{Cr} \cdot 10^{-4}, \%$ | $c_{Mn} \cdot 10^{-4}, \%$ | $c_{Sc} \cdot 10^{-5}, \%$ |
|-------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| П <sub>1</sub>    | 2,0                        | 1,0                        | 7,0                        | 0,2                        | 2,8                        | 1,0                        |
| М <sub>3</sub>    | 2,6                        | 1,0                        | 10,0                       | 1,0                        | 3,8                        | 1,0                        |
| М <sub>4</sub>    | 1,0                        | 1,0                        | 10,0                       | 1,0                        | 3,8                        | 1,0                        |
| П <sub>4</sub>    | 1,0                        | 1,0                        | 12,5                       | 1,0                        | 16,5                       | 1,0                        |
| М <sub>2x</sub>   | 1,0                        | 1,0                        | 10,0                       | 0,3                        | 16,0                       | 1,0                        |
| Ж <sub>A</sub>    | 2,8                        | 1,0                        | 22,6                       | 3,3                        | 13,3                       | 1,9                        |
| Ж <sub>2</sub>    | 3,0                        | 1,0                        | 9,0                        | 1,2                        | 10,7                       | 2,1                        |
| Ж <sub>3</sub>    | 3,5                        | 1,0                        | 26,0                       | 2,6                        | 37,6                       | 8,6                        |
| З                 | 5,6                        | 1,0                        | 23,0                       | 37,0                       | 10,3                       | 0,5                        |
| С                 | —                          | 1,0                        | 0,1                        | 0,01                       | 0,01                       | 0,001                      |

интенсивность полосы поглощения с максимумом 5,7 эВ возрастает вплоть до температуры закалки 1100 К (монокристалл MgO типа М<sub>4</sub>), 1000 К (монокристалл типа С). Концентрация примесей в этих кристаллах приведена в табл. 6.1. Интенсивность полосы с максимумом 2,3 эВ в спектрах поглощения данных кристаллов также возрастает при этих температурах. Интенсивность полосы поглощения с максимумом 5,7 эВ для монокристалла MgO типа С при температуре выше 1000 К уменьшается, тогда как интенсивность полосы поглощения с максимумом 2,3 эВ для этого монокристалла возрастает вплоть до температуры 1300 К. Это связано с тем, что монокристалл MgO содержит мало катионных примесей и разрушение  $V_{OH}^- - Fe^{3+}$ -центров приводит к образованию  $V_{OH}^-$ -центров. Процесс образования микрофазы  $Mg(OH)_2$  в этом монокристалле начинается только при температуре закалки выше 1300 К.

Таким образом, экспериментальные результаты, свидетельствующие о сложном поведении полос поглощения с максимумами 5,7 и 2,3 эВ в монокристаллах MgO, можно объяснить с учетом того, что при воздействии  $\gamma$ -излучения кроме ионизационных процессов происходят процессы радиационно-стимулированной диффузии протонов, в результате которых протоны могут менять место локализации. Направление перераспределения протонов, вероятно, зависит от термодинамического равновесия распределения протонов между катионными вакансиями и примесями, зафиксированного закалкой, а также от поглощенной дозы  $\gamma$ -излучения.

Исследования неударного механизма образования электронных центров в монокристалле MgO при облучении сильноточным пучком электронов показали, что большую роль в создании ста-

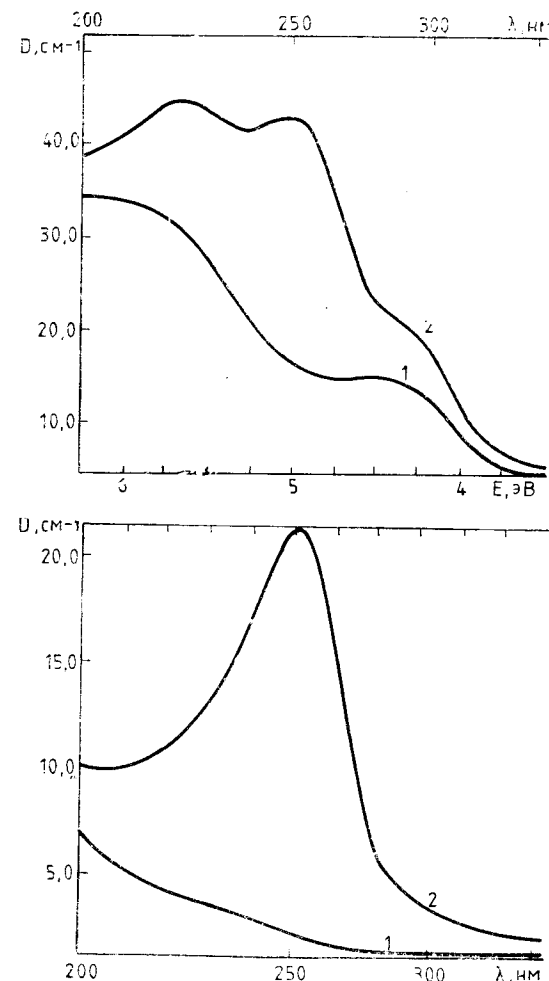


Рис. 6.8. Спектры оптического поглощения монокристаллов MgO типа М<sub>4</sub> (а) и типа С (б): 1 — до облучения; 2 — после облучения быстрыми нейтронами  $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  флюенсом

бильных пар Френкеля в анионной подрешетке MgO играют ионы переходных металлов [5]. При облучении монокристаллов MgO сильноточным пучком электронов, энергия которых меньше энергии, необходимой для упругого смещения иона кислорода (подпороговая энергия), в особо чистых монокристаллах MgO, в отличие от монокристаллов MgO технической чистоты, накопления стабильных анионных пар Френкеля не происходит [5].

Исследованием спектров оптического поглощения монокристаллов MgO, наведенных импульсом электронов с подпороговой энергией, установлено, что как в монокристаллах MgO

технической чистоты, так и в особо чистых монокристаллах MgO создаются  $F^+$ -центры за время менее 3 нс. Однако после окончания импульса для этих монокристаллов MgO наблюдаются различия в релаксации оптической плотности в полосе поглощения с максимумом 4,92 эВ (полоса поглощения  $F^+$ -центров). Для особо чистых монокристаллов MgO релаксационный процесс оптической плотности характеризуется постоянной времени  $\tau=100$  нс [7]. На основании результатов исследования изменения оптической плотности в максимумах полос поглощения  $F^+$ -центров (4,92 эВ) и ионов  $Fe^{3+}$  (4,3 эВ) утверждается [151], что одним из эффективных мест закрепления межузельных ионов кислорода, созданных в монокристалле MgO при облучении сильнооточным пучком электронов подпороговой энергии, служат примесные ионы переходных металлов, в частности ионы железа  $Fe^{3+}$ . После воздействия на монокристалл MgO быстрых нейтронов, когда действует ударный механизм создания  $F^+$ -центров, влияние ионов  $Fe^{3+}$  на концентрацию  $F^+$ -центров несущественно (рис. 6.8).

Было изучено также влияние примесных ионов  $Fe^{3+}$  на образование стабильных анионных пар Френкеля в монокристалле MgO под действием рентгеновского излучения [88—90]. Облучение монокристалла MgO рентгеновскими лучами с энергией кванта 45 кэВ при температуре 300 К приводит к появлению в спектре поглощения двух полос с максимумами 4,3 и 5,7 эВ. Обычно эти полосы в спектрах оптического поглощения монокристаллов MgO относят к электронным переходам с переносом заряда от окружающих ионов кислорода на ион  $Fe^{3+}$ . Однако в [88] утверждается, что полоса поглощения с макси-

Таблица 6.2

Положение и идентификация пиков термостимулированной люминесценции в кристаллах MgO [94, 95]

| Положение пика, К | Носитель заряда | Идентификация                            |
|-------------------|-----------------|------------------------------------------|
| 35                | $e^-$           | $Al^{2+} \rightarrow Al^{3+} + e^-$ (?)  |
| 60                | $e^-$           | $F^2 \rightarrow F^- + e^-$ (?)          |
| 105               | $e^-$           |                                          |
| 145               | $e^-$           | $Be^+ \rightarrow Be^{2+} + e^-$         |
| 185               | $e^+$           | $Na^0 \rightarrow Na^- + e^+$            |
| 200               | $e^-$           | $Cr^+ \rightarrow Cr^{2+} + e^-$         |
| 230               | $e^+$           | $Li^0 \rightarrow Li^- + e^+$            |
| 265               | $e^-$ (?)       |                                          |
| 335               | $e^+$           | $V_{OH} \rightarrow V_{OH}^- + e^+$      |
| 345               | $e^+$           | $V_F \rightarrow V_F^- + e^+$            |
| 345               | $e^+$           | $V^0 \rightarrow V^- + e^+$              |
| 370               | $e^+$           | $V_{Al} \rightarrow V_{Al}^- + e^+$      |
| 420               | $e^+$           | $V^- \rightarrow V^{2-} + e^+$           |
| 515               | $e^+$           | $Ni^{3+} \rightarrow Ni^{2+} + e^+$      |
| 565               | $e^+$           | $H \rightarrow V^{2-} + O_i^0 + e^+$ (?) |
| 610               | $e^+$           |                                          |

мумом 5,75 эВ связана с незаполненными анионными вакансиями, а полоса с максимумом 4,3 эВ — с комплексом ион  $Fe^{3+}$  — межузельный ион кислорода ( $Fe^{3+}-O_i^{2-}$ ), причем электронный переход в этом комплексе рассматривается как перенос электрона с межузельного иона кислорода на ион  $Fe^{3+}$ .

Методами ЭПР и люминесценции изучены радиационные дефекты в монокристаллах MgO, легированных железом.

Таблица 6.3

Максимумы термостимулированной люминесценции и термостимулированной проводимости для монокристаллов MgO

| Тип монокристалла | 1-й максимум                                                         |                | 2-й максимум                                                         |                | 3-й максимум                                                         |                | 4-й максимум                                                         |                |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------------------------------------|----------------|
|                   | $\sigma_{\max} \cdot 10^{-14}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | $T, \text{ К}$ | $\sigma_{\max} \cdot 10^{-14}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | $T, \text{ К}$ | $\sigma_{\max} \cdot 10^{-14}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | $T, \text{ К}$ | $\sigma_{\max} \cdot 10^{-14}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | $T, \text{ К}$ |
| $M_\alpha$        | $3,3 \cdot 10^{-12}$                                                 | 350            | $1,9 \cdot 10^{-13}$                                                 | 410            | 3,8                                                                  | 450            | 8,0                                                                  | 500            |
| $M_3$             | $8,0 \cdot 10^{-12}$                                                 | 370            | $1,8 \cdot 10^{-13}$                                                 | 410            | 7,0                                                                  | 450            | 4,0                                                                  | 500            |
| $M_4$             | $8,0 \cdot 10^{-12}$                                                 | 370            | $1,8 \cdot 10^{-13}$                                                 | 410            | 8,3                                                                  | 450            | 5,0                                                                  | 500            |
| З                 | $9,8 \cdot 10^{-14}$                                                 | 355            | $2,0 \cdot 10^{-14}$                                                 | 380            | 1,1                                                                  | 450            | —                                                                    | 500            |
| Ж                 | $9,3 \cdot 10^{-13}$                                                 | 350            | $1,5 \cdot 10^{-13}$                                                 | 410            | 3,7                                                                  | 450            | 1,8                                                                  | 500            |
| С                 | $1,1 \cdot 10^{-11}$                                                 | 340            | $1,6 \cdot 10^{-13}$                                                 | 420            | —                                                                    | —              | —                                                                    | —              |

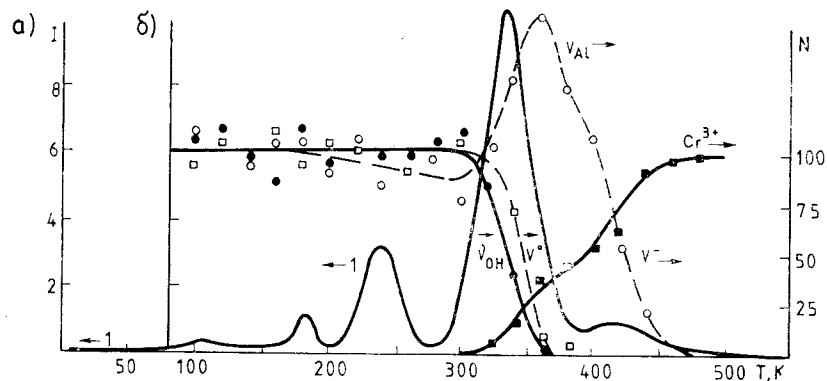


Рис. 6.9. Термостимулированная люминесценция (излучение 2,6 эВ) и зависимость относительной концентрации  $V_{OH}$  (●),  $V^0$  (□),  $V^-$ ,  $V_{Al}$  (○),  $Cr^{3+}$  (■)-центров от температуры отжига [95]

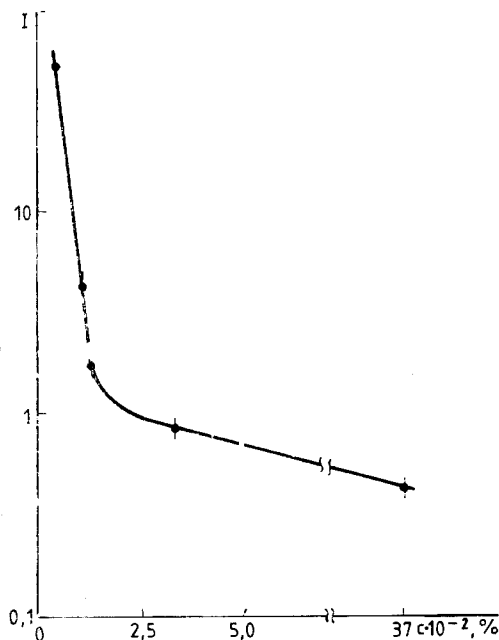


Рис. 6.10. Зависимость интенсивности термостимулированной люминесценции монокристалла  $\text{MgO}$ , облученного рентгеновскими лучами, от концентрации примесных ионов хрома при 340—370 К

Показано, что под действием рентгеновского излучения в этих монокристаллах образуются радиационные дефекты, максимум полосы люминесценции которых равен 3,08 эВ, а максимум возбуждения этой люминесценции — 3,94 эВ. Установлено, что спектр ЭПР этого радиационного дефекта состоит из одиночной линии с  $g=2,0019$ . На основании результатов экспериментов по обесцвечиванию монокристаллов  $\text{MgO}$  предполагается, что этим радиационным дефектом является анионная вакансия, на которой локализуются три электрона ( $F^-$ -центр). Также утверждается, что эти радиационные дефекты наблюдаются после воздействия рентгеновского излучения только в монокристаллах  $\text{MgO}$ , содержащих примесь ионов железа, и не наблюдаются в чистых монокристаллах  $\text{MgO}$  [90]. Полученные экспериментальные результаты объясняются тем, что рентгеновское излучение генерирует в монокристаллах  $\text{MgO}$  дефекты Френкеля в анионной подрешетке, которые стабилизируются примесными ионами железа.

Особенно ярко проявляется роль примесных ионов переходных металлов группы железа в генерации и разрушении радиационных дефектов при исследованиях термостимулированной люминесценции и термостимулированной проводимости после воз-

действия на монокристаллы оксидов ЦЗМ ионизирующего излучения. Наиболее полное исследование термостимулированной люминесценции, а также спектрального состава излучения в пиках термостимулированной люминесценции монокристаллов  $\text{MgO}$  после воздействия рентгеновского излучения проведено Т. И. Кярнером [94, 95]. Методом ЭПР исследованы зависимости концентрации  $V_{\text{OH}}^-$ ,  $V^0$ ,  $V_{\text{Al}}^-$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $V^-$ ,  $\text{Cr}^{+}$ -центров в монокристаллах  $\text{MgO}$  от температуры изохронного отжига и определены температуры разрушения радиационных дефектов (см. рис. 6.3, 6.9) [94]. Используемый в эксперименте монокристалл  $\text{MgO}$ —ОН был предварительно подвергнут длительному облучению рентгеновскими лучами ( $U=54$  кВ;  $I=18$  мА;  $t=55$  ч) при комнатной температуре для создания в нем  $V_{\text{Al}}^-$  и  $V^-$ -центров. Спектры ЭПР  $V_{\text{Al}}^-$  и  $V^-$ -центров в монокристалле  $\text{MgO}$  при температуре 77 К совпадают, поэтому соответствующие зависимости на рис. 6.3 и 6.9 показывают изменение их суммарной концентрации [95].

На основе сопоставления зависимостей концентрации радиационных дефектов, определенных методом ЭПР, от температуры изохронного отжига кристалла  $\text{MgO}$  с его термостимулированной люминесценцией, а также на основе зависимости интенсивности пиков термостимулированной люминесценции от количества и типа вводимых примесей идентифицировано большинство ее пиков в интервале температур 4,2—600 К. Исследования спектрального состава свечения в пиках термостимулированной люминесценции позволили определить знаки освободившихся носителей заряда в этих пиках (табл. 6.2) [94, 95].

Основной максимум термостимулированной люминесценции и термостимулированной проводимости монокристаллов  $\text{MgO}$  наблюдается при температурах 340—370 К. Различные температуры этого максимума для разных кристаллов можно объяснить тем, что он не является элементарным, а состоит из близко расположенных максимумов (см. табл. 6.2) и изменяет свое положение в зависимости от соотношения концентрации соответствующих радиационных дефектов. Установлено, что в этом интервале температур распадаются практически все дырочные центры:  $V_{\text{Al}}^-$ ,  $V^-$ ,  $V_{\text{OH}}^-$  [226]. Поэтому по влиянию примесей переходных металлов группы железа на термостимулированную проводимость и интенсивность термостимулированной люминесценции в максимуме 340—370 К можно судить о влиянии этих металлов на эффективность создания дырочных радиационных дефектов в кристаллах  $\text{MgO}$ . При увеличении концентрации хрома в монокристаллах  $\text{MgO}$  интенсивность термостимулированной люминесценции в максимуме 340—370 К уменьшается (рис. 6.10). Точно такая же зависимость наблюдается и для термостимулированной проводимости.

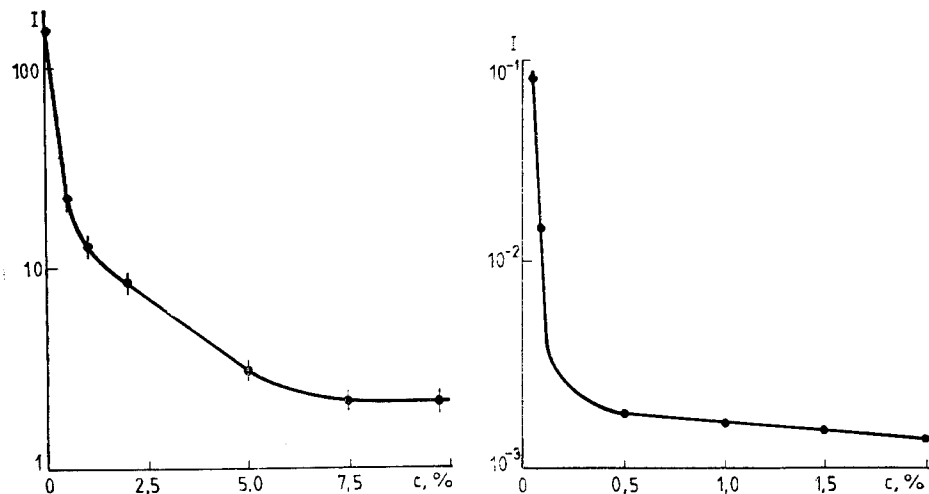


Рис. 6.11. Зависимость интенсивности термостимулированной люминесценции поликристалла MgO, облученного рентгеновскими лучами, от концентрации примесных ионов кобальта при 340—370 К

Рис. 6.12. Зависимость интенсивности термостимулированной люминесценции поликристалла MgO, облученного рентгеновскими лучами, от концентрации примесных ионов никеля при 340—370 К

Была исследована зависимость термостимулированной люминесценции и термостимулированной проводимости монокристаллов и поликристаллов MgO после воздействия рентгеновского излучения от концентрации ионов переходных металлов группы железа. Для исследования использовались нелегированные монокристаллы MgO, концентрация в них некоторых ионов переходных металлов определялась инструментальным нейтронно-активационным анализом (см. табл. 6.1). Использовались также монокристаллы и поликристаллы MgO, легированные ионами переходных металлов группы железа методом высокотемпературной диффузии. При увеличении концентрации хрома в монокристалле MgO в 100 раз термостимулированная проводимость в максимуме 340—370 К уменьшается также в 100 раз. Для монокристалла MgO, легированного хромом, наблюдается уменьшение термостимулированной проводимости и в других максимумах (табл. 6.3). Необходимо отметить, что для монокристалла MgO, легированного хромом, наблюдается дополнительный пик термостимулированной люминесценции при температуре 635 К. При введении в поликристалл MgO ионов кобальта и никеля максимум термостимулированной люминесценции, обу-

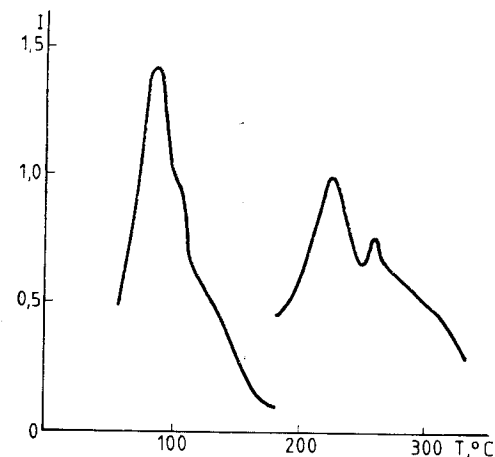


Рис. 6.13. Термостимулированная люминесценция монокристалла MgO, облученного рентгеновскими лучами (монокристалл типа M<sub>α</sub> в табл. 6.1)

словленный распадом дырочных центров, также уменьшается (рис. 6.11 и 6.12).

При увеличении концентрации марганца в монокристаллах MgO максимумы термостимулированной люминесценции уширяются. В монокристалле MgO с концентрацией марганца 0,2% в спектре термостимулированной люминесценции (рис. 6.13) происходит разделение второго максимума на два и небольшой пик при температуре 430 К, вероятно, обусловлен присутствием марганца. В [232] также указывается, что на высокотемпературной стороне максимума термостимулированной люминесценции появляется неразрешенный пик, обусловленный примесью марганца. Кроме того, наблюдалось уменьшение интенсивности люминесценции в максимуме 370 К при увеличении концентрации ионов марганца [232]. Это связано с тем, что при воздействии ионизирующего излучения ион Mn<sup>2+</sup> захватывает дырку, тем самым уменьшая концентрацию дырочных центров.

### 6.3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА С РАДИАЦИОННЫМИ ДЕФЕКТАМИ

Впервые были измерены оптические спектры поглощения монокристаллов MgO после воздействия быстрых нейтронов [340] и было обнаружено, что в результате этого воздействия в спектрах поглощения монокристаллов MgO появляется несколько дополнительных полос с максимумами 217, 250, 288 (см. рис. 6.8), 352, 420, 570, 980 нм (рис. 6.14, з). В спектре люминесценции монокристаллов MgO, облученных быстрыми нейтронами флюенсом  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ , наблюдаются полосы с максимумами 670 нм

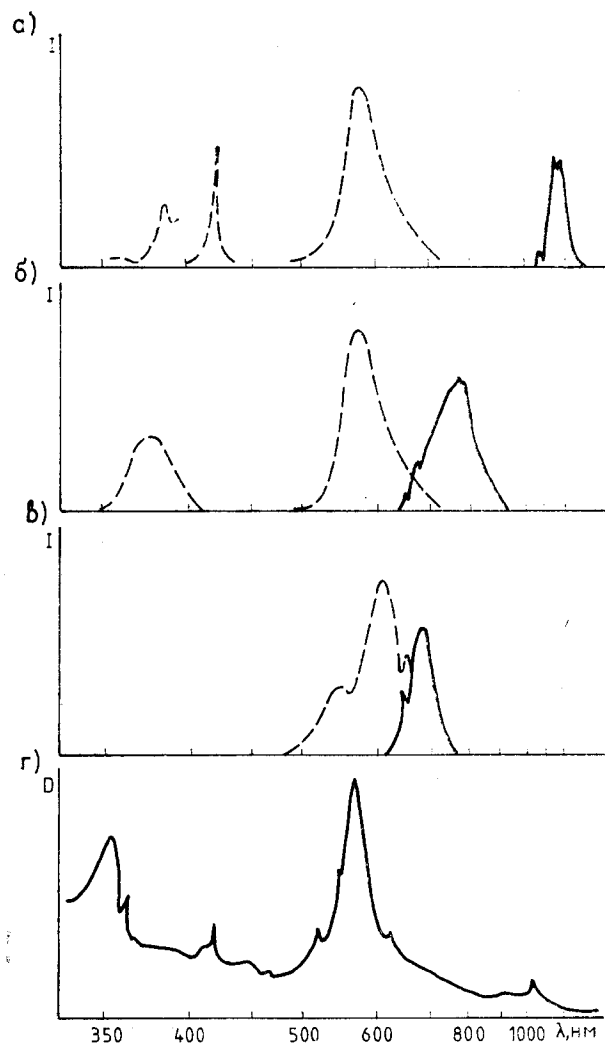


Рис. 6.14. Спектры люминесценции монокристалла MgO после облучения быстрыми нейтронами флюенсом  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  (а, б, в, сплошные линии), спектры возбуждения люминесценции (штриховые линии) при  $\lambda_{\text{max}} = 1100$  (а), 770 (б), 670 (в) нм и спектр поглощения этого монокристалла (г)

(рис. 6.14, в), 770 нм (рис. 6.14, б) и 1100 нм (рис. 6.14, а). Спектры возбуждения этих полос люминесценции указывают на сложную структуру полосы поглощения с максимумом 572 нм [117]. При низких температурах ( $T < 100 \text{ K}$ ) наблюдается тон-

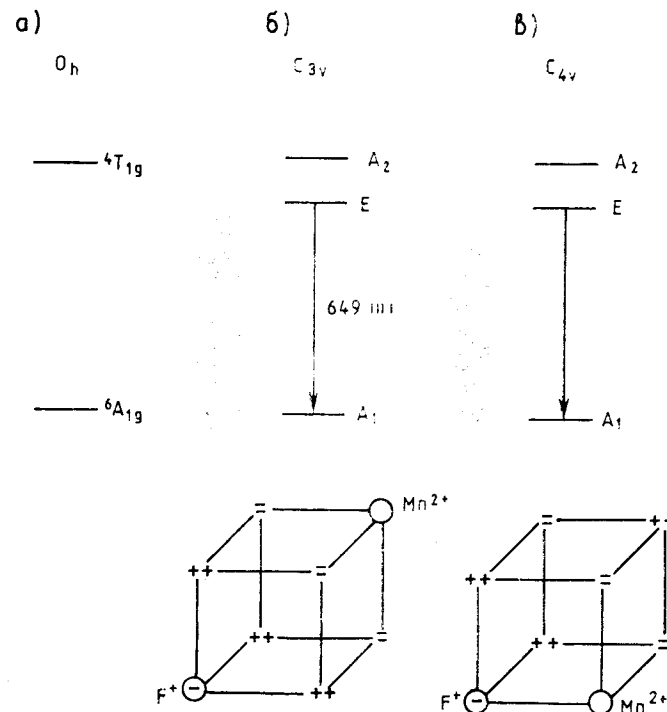


Рис. 6.15. Энергетические состояния иона  $\text{Mn}^{2+}$  в облученном быстрыми нейтронами монокристалле MgO октаэдрической (а), тригональной (б) и тетрагональной (в) симметрии

кая структура этих полос поглощения, которая усиливается после отжига монокристаллов MgO при температуре 400—600 °C. Некоторые из этих полос и их тонкая структура в настоящее время хорошо изучены, и установлены типы радиационных дефектов, вызывающих эти полосы поглощения. Но большинство полос, возникающих после воздействия быстрых нейтронов, в спектрах оптического поглощения MgO хотя и хорошо изучены, но не идентифицированы и не установлено, связаны они с радиационными дефектами, с примесями, изменившими свое электронное состояние, или с комплексами, состоящими из радиационных дефектов и примесей.

Полоса поглощения с максимумом 250 нм в спектре поглощения монокристаллов MgO обусловлена присутствием  $F^+$ -центров, возникающих под действием быстрых нейтронов с энергией больше 1 МэВ. Она наблюдается только после флюенса быстрых нейтронов  $10^{15} \text{ см}^{-2}$ , ее интенсивность резко увеличи-

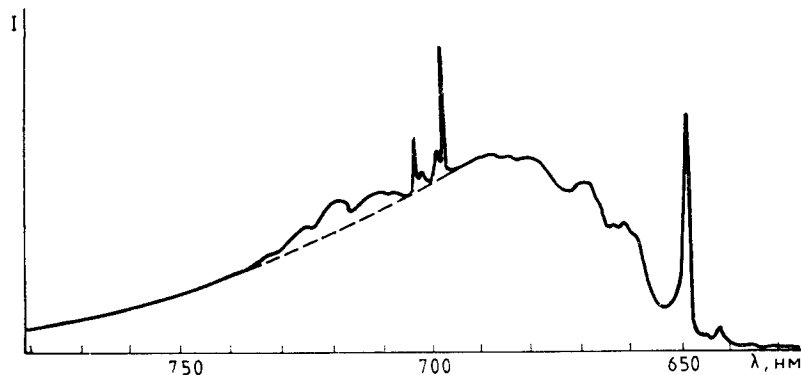


Рис. 6.16. Спектр люминесценции монокристалла MgO при 80 К, облученного быстрыми нейтронами флюенсом  $10^{18} \text{ см}^{-2}$  и отожженного при 900 К. Над штриховой линией находится часть спектра люминесценции примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

вается при увеличении флюенса быстрых нейтронов, а при флюенсе  $10^{19} \text{ см}^{-2}$  практически достигает насыщения. Полосы поглощения с максимумами 217 и 288 нм, возникающие как при действии быстрых нейтронов, так и при ионизирующем излучении, в спектрах поглощения монокристаллов MgO обусловлены присутствием примесных ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Было предположено, что полоса с максимумом 352 нм вызвана поглощением в сложном комплексе ион хрома — радиационный дефект. Были измерены спектры поглощения монокристаллов MgO, легированных ионами хрома, после воздействия быстрых нейтронов, но увеличения интенсивности полосы поглощения 352 нм при увеличении концентрации ионов хрома не было обнаружено [282]. Предполагается, что полоса с максимумом 980 нм связана с поглощением  $M$ -центрами [227]. Однако нет экспериментальных данных, подтверждающих существование  $M$ -центров в кристаллах MgO. До сих пор не установлен радиационный дефект, который вызывает полосу поглощения с максимумом 572 нм в спектрах поглощения монокристаллов MgO после воздействия быстрых нейтронов. При увеличении флюенса быстрых нейтронов от  $10^{16}$  до  $10^{19} \text{ см}^{-2}$  интенсивность полосы поглощения с максимумом 572 нм линейно растет, достигает насыщения, а при флюенсах больше  $10^{19} \text{ см}^{-2}$  она начинает уменьшаться.

Для исследования взаимодействия между радиационными дефектами и примесями наиболее перспективными являются ионы  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Как уже отмечалось, эти ионы имеют электронную конфигурацию  $3d^5$ , для которой электронные переходы между энергетическими уровнями в кристаллическом поле запрещены как по четности, так и по спину. Даже в преднаме-

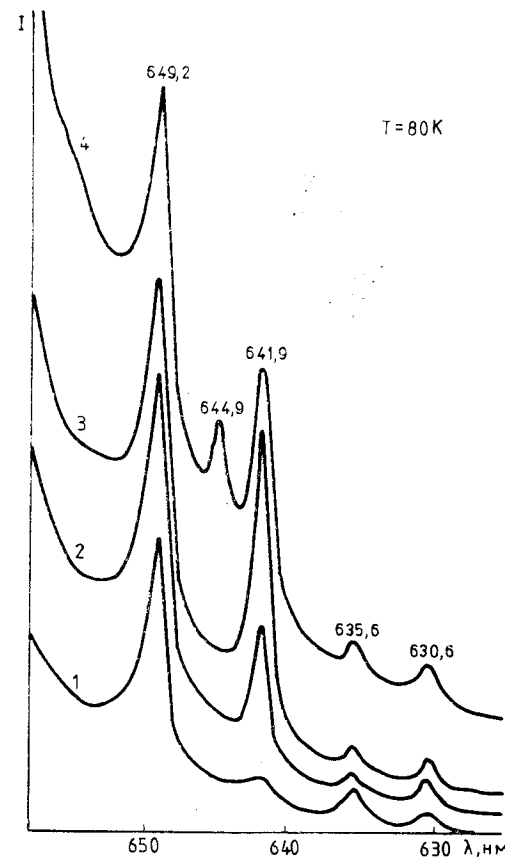


Рис. 6.17. Спектры люминесценции монокристалла MgO при 80 К, облученного быстрыми нейтронами флюенсом  $10^{18} \text{ см}^{-2}$ .

1—3 — для монокристалла, отожженного при 900 К; 4 — для неотожженного монокристалла; длина волны возбуждающего света  $\lambda = 515$  (1), 545 (2), 565 (3, 4) нм.

ренно неактивированных монокристаллах MgO присутствуют ионы марганца (см. табл. 6.1). До облучения эти монокристаллы не имеют полос поглощения, вызванных  $d-d$ -переходами в ионе  $\text{Mn}^{2+}$ , но наблюдается спектр ЭПР иона  $\text{Mn}^{2+}$ . Воздействие ионизирующего излучения (рентгеновское,  $\gamma$ -излучение) на монокристалл MgO не приводит к каким-либо изменениям в оптических спектрах ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . После воздействия быстрых нейтронов на монокристаллы MgO в спектрах их люминесценции наблюдаются широкая полоса с максимумом 670 нм и бесфоновая линия с максимумом 649 нм, которые вызваны электронным переходом  ${}^4T_{1g}(G) \rightarrow {}^6A_{1g}(S)$  в ионе  $\text{Mn}^{2+}$ , обменно-связанном с радиационным дефектом (см. рис. 6.14, а) [117]. При увеличении флюенса быстрых нейтронов интенсивность этой полосы люминесценции увеличивается. Присутствие  $F^+$ -центра в первой или во второй координационной сфере

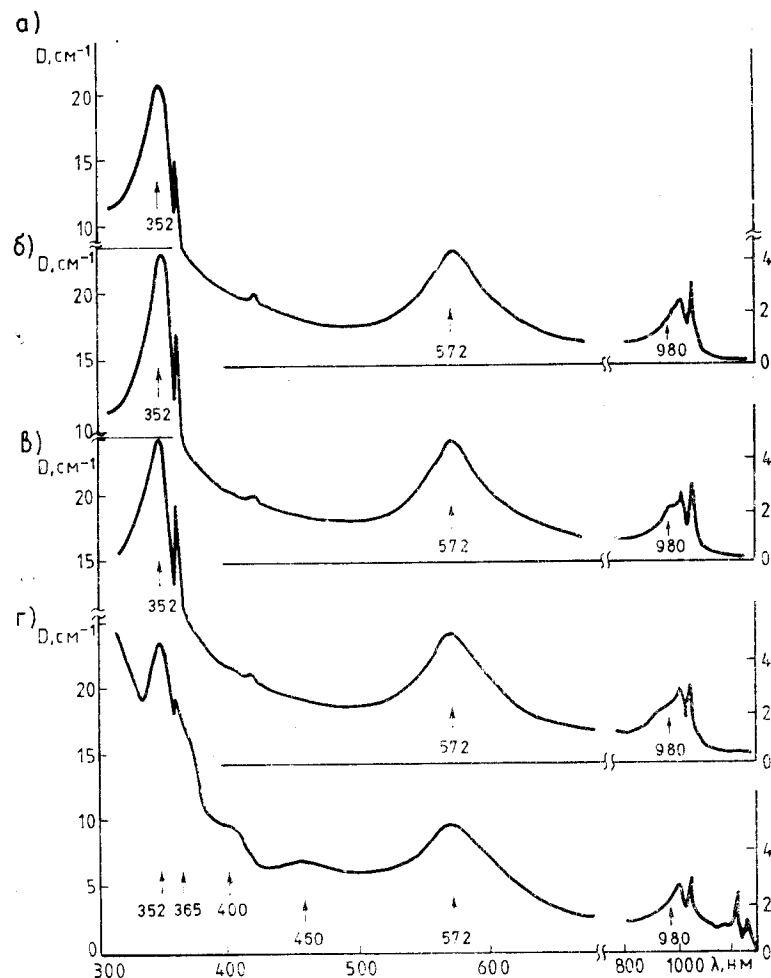


Рис. 6.18. Спектры поглощения облученных быстрыми нейтронами монокристаллов MgO [282]:

а — преднамеренно неактивированного; б — легированного хромом (0,07%); в — легированного кобальтом (1,47%); г — легированного никелем (0,18%)

анионов, окружающих ион  $Mn^{2+}$  в монокристалле MgO, понижает локальную симметрию иона  $Mn^{2+}$  от октаэдрической  $O_h$  до тетрагональной  $C_{4v}$  или тригональной  $C_{3v}$  соответственно (рис. 6.15). Понижение локальной симметрии иона  $Mn^{2+}$  расщепляет его возбужденное состояние  ${}^4T_{1g}(G)$  на орбитальный дублет  $E({}^4T_{1g})$  и орбитальный синглет  $A({}^4T_{1g})$ . Это хорошо согласуется с результатами исследований влияния одноосного

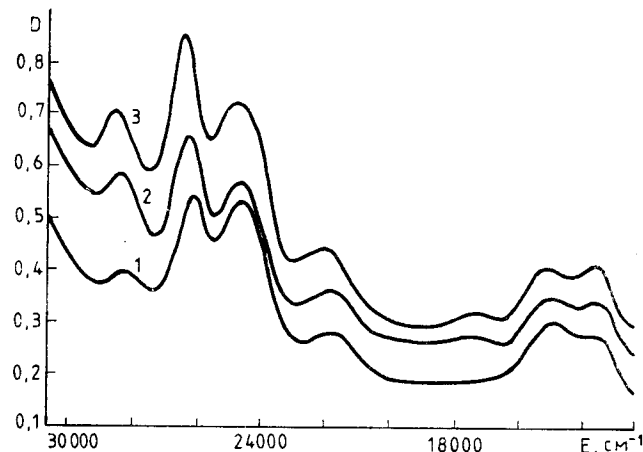


Рис. 6.19. Спектры оптического поглощения монокристалла  $Ni_{0,5}Mg_{0,5}O$  при 80 K:

1 — до облучения; 2 — после облучения быстрыми нейтронами флюенсом  $10^{15} \text{ см}^{-2}$ ; 3 — после облучения быстрыми нейтронами флюенсом  $10^{16} \text{ см}^{-2}$

сжатия на линию поглощения с максимумом 649 нм, из которых следует, что она обусловлена электронным переходом между состояниями  $A$  (основное) и  $E$  (возбужденное) в центре с тригональной симметрией.

Более подробное исследование полосы люминесценции с максимумом 670 нм иона  $Mn^{2+}$  в монокристалле MgO, облученном быстрыми нейтронами флюенсом  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ , позволило установить сложную структуру коротковолнового края этой полосы (рис. 6.16, 6.17). Исследованиями поглощения монокристалла MgO в этой области спектра установлены две бесфононные линии с максимумами 649 и 642 нм, относящиеся к поглощению различными центрами. Излучение спектра люминесценции позволило обнаружить еще три бесфононные линии с максимумами 644,9; 635,6 и 630,6 нм. Соотношение между интенсивностями этих бесфононных линий заметно изменяется при изменении длины волны возбуждения (см. рис. 6.17), что означает, что все они относятся к различным центрам.

Были измерены спектры поглощения монокристаллов  $MgO:Cr$ ,  $MgO:Ni$ ,  $MgO:Co$  после воздействия быстрых нейтронов. Установлено, что в спектрах поглощения монокристаллов  $MgO:Ni$  появляются дополнительные полосы с максимумами 365 и 460 нм (рис. 6.18) [282]. Причем убедительно показано, что интенсивность этих полос увеличивается при увеличении флюенса быстрых нейтронов и концентрации ионов никеля в монокристаллах MgO. Было предположено, что полоса поглощения с максимумом 365 нм обусловлена  $F_A$ -центром в

монокристалле  $\text{MgO}$  ( $F_A$ -центр — комплекс, состоящий из  $F^+$ -центра и примесного иона). Природа полосы поглощения с максимумом 460 нм в [282] не объяснена.

В оптических спектрах поглощения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{MgO}$  при тех концентрациях никеля, которые исследуются в [282], наблюдаются только полосы, обусловленные разрешенными по спину электронными переходами между энергетическими уровнями иона никеля [274]. Этим электронным переходам в оптическом спектре поглощения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в монокристалле  $\text{MgO}$  соответствуют полосы с максимумами 400, 650 и 1200 нм [274].

При увеличении концентрации ионов никеля в спектрах поглощения монокристаллов  $\text{MgO}$  появляются полосы с максимумами 350, 365, 460 и 700 нм, обусловленные запрещенными по спину электронными переходами (интеркомбинационными переходами). Снятие запрета по спину для этих переходов происходит вследствие косвенного обменного взаимодействия между ионами  $\text{Ni}^{2+}$  [114]. Поэтому можно предположить, что полосы с максимумами 365 и 460 нм, возникающие в спектрах оптического поглощения монокристаллов  $\text{MgO}$  после воздействия быстрых нейтронов, обусловлены интеркомбинационными электронными переходами в ионе  $\text{Ni}^{2+}$ . Запрет по спину для интеркомбинационных переходов в этом случае снимается обменным взаимодействием между электронами незаполненной  $3d$ -оболочки и электроном радиационного дефекта.

Для установления типа радиационных дефектов, участвующих в усилении электронных переходов между состояниями различной мультиплетности в ионе  $\text{Ni}^{2+}$ , было изучено влияние рентгеновского и  $\gamma$ -излучения, электронов и быстрых нейтронов на оптические спектры поглощения монокристаллов твердых растворов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ . Было установлено, что воздействие рентгеновского излучения при комнатной температуре не влияет на интенсивность полос поглощения монокристаллов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ , обусловленных электронными переходами между энергетическими уровнями в ионе  $\text{Ni}^{2+}$ . Воздействие  $\gamma$ -излучения с энергией 1,2 МэВ или электронов с энергией 3,5 МэВ практически не увеличивает (усиление лишь немного превышает ошибку измерения) интенсивность полос поглощения монокристаллов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ , обусловленных интеркомбинационными переходами в ионе  $\text{Ni}^{2+}$ .

Воздействие быстрых нейтронов на монокристаллы твердых растворов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  увеличивает интенсивность полос поглощения, обусловленных интеркомбинационными переходами, в несколько раз. На интенсивность полос поглощения, обусловленных разрешенными по спину переходами в ионе  $\text{Ni}^{2+}$ , воздействие быстрых нейтронов не влияет. Увеличение интенсив-

ности полос поглощения, обусловленных интеркомбинационными переходами, зависит от флюенса нейтронов (рис. 6.19) и концентрации ионов в монокристалле  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ .

При малых концентрациях ионов никеля ( $c < 0,1$ ) в спектрах поглощения монокристаллов твердых растворов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  до воздействия быстрых нейтронов не наблюдаются полосы, обусловленные интеркомбинационными переходами, а после воздействия быстрых нейтронов появляются полосы с максимумами 365 и 465 нм. Полосу поглощения с максимумом 350 нм, обусловленную электронным переходом  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1T_{1g}(G)$  в ионе  $\text{Ni}^{2+}$ , в спектре поглощения после воздействия быстрых нейтронов наблюдать не удается, так как она перекрывается полосой поглощения с максимумом 352 нм, связанной с радиационным дефектом.

При больших концентрациях ионов никеля ( $c > 0,1$ ) обменное взаимодействие между ионами никеля существенно и в спектрах поглощения монокристаллов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  до воздействия быстрых нейтронов наблюдаются полосы, обусловленные интеркомбинационными переходами, а после воздействия быстрых нейтронов интенсивность этих полос поглощения увеличивается (см. рис. 6.19). Наибольшее увеличение интенсивности полос в спектре поглощения монокристаллов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  после воздействия быстрых нейтронов наблюдается при концентрации никеля  $c = 0,5$ . Необходимо отметить, что увеличение интенсивности полос в спектре оптического поглощения монокристаллов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ , обусловленных различными интеркомбинационными электронными переходами, неодинаково. Интенсивность полосы поглощения, обусловленной электронным переходом  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E_g(D)$ , в спектре поглощения  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  увеличивается незначительно (см. рис. 6.19). Такое явление наблюдалось и для других кристаллов, содержащих ионы  $\text{Ni}^{2+}$  [237, 247, 345, 346].

Ядерные характеристики изотопов кислорода, щелочно-земельных металлов и переходных металлов группы железа

| Изотоп                               | Распространенность $K_p$ , % | Сечение реакции $\sigma \cdot 10^{-28}$ , м <sup>2</sup> | Ядерная реакция            | Изотоп — продукт реакции              | Вид распада                  | Период полураспада                 | Энергия частицы $E$ , МэВ, и выход, % | Энергия излучения $E_\gamma$ , МэВ, и выход, %             |
|--------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 1                                    | 2                            | 3                                                        | 4                          | 5                                     | 6                            | 7                                  | 8                                     | 9                                                          |
| <sup>16</sup> O                      | 99,76                        | 0,04                                                     | $n, p$                     | <sup>16</sup> N                       | $\beta^-$                    | 7,35 с                             | 10,33<br>4,27<br>3,28                 | 7,11 (50)<br>6,14 (69)<br>2,75 (0,8)                       |
| <sup>17</sup> O                      | 0,04                         | 0,03                                                     | $n, \alpha$                | <sup>14</sup> C                       | $\beta^-$                    | 55,7 г.                            | 0,15                                  |                                                            |
| <sup>18</sup> O                      | 0,20                         | 0,0002                                                   | $n, \gamma$                | <sup>18</sup> O                       | $\beta^-$                    | 29,4 с                             | 2,9 (70)<br>4,5 (30)                  | 1,45 (3,3)<br>1,36 (55)<br>0,2 (97)                        |
| <sup>9</sup> Be                      | 100                          | 0,001<br>0,0006                                          | $n, \gamma$<br>$n, p$      | <sup>10</sup> Be<br><sup>9</sup> Li   | $\beta^-$<br>$\beta^-$       | 2,5 · 10 <sup>6</sup> г.<br>0,17 с | 0,56<br>13,5<br>11,0                  |                                                            |
|                                      |                              | 0,01                                                     | $n, \alpha$                | <sup>6</sup> He                       | $\beta^-$                    | 0,85 с                             | 3,5                                   |                                                            |
| <sup>24</sup> Mg                     | 78,70                        | 0,18                                                     | $n, p$                     | <sup>24m</sup> Na<br><sup>24</sup> Na | $\beta^-$<br>$\beta^-$       | 0,02 с<br>15,1 ч                   | 6,0<br>1,4                            | 0,47 (100)<br>2,75 (100)<br>1,37 (100)                     |
| <sup>25</sup> Mg                     | 10,13                        | 0,03                                                     | $n, \gamma$                | <sup>25</sup> Mg                      | —                            | —                                  | —                                     | —                                                          |
|                                      |                              | 0,27<br>0,05                                             | $n, \gamma$<br>$n, p$      | <sup>26</sup> Mg<br><sup>25</sup> Na  | —<br>$\beta^-$               | —<br>1 мин                         | —<br>4,00<br>3,15                     | —<br>1,61 (6,5)<br>0,98 (14,5)<br>0,58 (14)<br>0,40 (14)   |
| <sup>20</sup> Mg                     | 11,7                         | 0,03                                                     | $n, \gamma$                | <sup>27</sup> Mg                      | $\beta^-$                    | 9,5 мин                            | 1,75                                  | 1,0 (30)                                                   |
|                                      |                              | 0,06                                                     | $n, p$                     | <sup>26</sup> Na                      | $\beta^-$                    | 1 с                                | 1,59<br>6,7                           | 0,84 (70)<br>2,9 (5)                                       |
|                                      |                              | 0,08                                                     | $n, \alpha$                | <sup>23</sup> Ne                      | $\beta^-$                    | 40 с                               | 4,4<br>3,9                            | 1,8 (85)<br>1,1 (5)<br>2,1 (0,1)<br>1,6 (0,9)<br>0,44 (33) |
| <sup>40</sup> Ca                     | 97                           | 0,5                                                      | $n, p$                     | <sup>40</sup> K                       | $\beta^-$ (89%)<br>ЭЗ* (11%) | 1,3 · 10 <sup>9</sup> г.           | 0,49<br>1,32                          | 1,46 (11)                                                  |
| <sup>42</sup> Ca                     | 0,6                          | 0,16                                                     | $n, p$                     | <sup>42</sup> K                       | $\beta^-$                    | 12,4 ч                             | 3,55<br>2,03                          | 1,52 (18)                                                  |
| <sup>43</sup> Ca                     | 0,1                          | 0,5                                                      | $n, p$                     | <sup>43</sup> K                       | $\beta^-$                    | 22,4 ч                             | 0,83<br>0,46                          | 0,61 (81)<br>0,59 (13)<br>0,39 (18)<br>0,37 (85)           |
| <sup>44</sup> Ca<br><sup>46</sup> Ca | 2,1<br><0,1                  | 0,8<br>0,25                                              | $n, \gamma$<br>$n, \gamma$ | <sup>45</sup> Ca<br><sup>47</sup> Ca  | $\beta^-$<br>$\beta^-$       | 162 дн.<br>4,7 дн.                 | 0,26<br>1,98<br>0,67                  | 1,3 (76)<br>0,8 (6)<br>0,5 (6)                             |
| <sup>48</sup> Ca                     | 0,2                          | 1,1                                                      | $n, \gamma$                | <sup>49</sup> Ca                      | $\beta^-$                    | 8,8 мин                            | 1,9<br>0,9                            | 4,1 (10)<br>3,1 (89)                                       |
| <sup>45</sup> Sc                     | 100                          | 10                                                       | $n, \gamma$                | <sup>46m</sup> Sc<br><sup>46</sup> Sc | —<br>$\beta^-$               | 19,5 с<br>83,9 дн.                 | —<br>0,36                             | 0,14 (81)<br>1,12 (100)<br>0,89 (100)<br>0,27 (86)         |
|                                      |                              | 0,14                                                     | $n, 2n$                    | <sup>44m</sup> Sc<br><sup>44</sup> Sc | —<br>$\beta^+$               | 2,4 дн.<br>3,9 ч                   | —<br>1,47                             | 1,1 (100)                                                  |
|                                      |                              | 0,06<br>0,13                                             | $n, p$<br>$n, \alpha$      | <sup>45</sup> Ca<br><sup>42</sup> K   | $\beta^-$<br>$\beta^-$       | 162 дн.<br>12,4 ч                  | 0,26<br>3,5<br>2,0                    | —<br>1,52 (18)                                             |
| <sup>48</sup> Ti                     | 7,9                          | 0,028<br>0,5                                             | $n, 2n$<br>$n, p$          | <sup>45</sup> Ti<br><sup>46</sup> Sc  | $\beta^+$<br>$\beta^-$       | 3,1 ч<br>84 дн.                    | 1,0<br>0,36                           | 0,38 (0,3)<br>1,1 (100)<br>0,9 (100)                       |

Продолжение приложения

| 1                | 2     | 3                        | 4                             | 5                                                                            | 6                                      | 7                                      | 8                              | 9                                                                              |
|------------------|-------|--------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| <sup>47</sup> Ti | 7,3   | 0,2                      | n, p                          | <sup>47</sup> Sc                                                             | β <sup>-</sup>                         | 3,4 дн.                                | 0,6<br>0,45                    | 0,16 (64)                                                                      |
| <sup>48</sup> Ti | 74    | 0,06                     | n, p                          | <sup>48</sup> Sc                                                             | β <sup>-</sup>                         | 1,8 дн.                                | 0,64                           | 1,3 (100)<br>1,0 (100)<br>0,98 (100)                                           |
| <sup>49</sup> Ti | 5,5   | 0,03                     | n, p                          | <sup>49</sup> Sc                                                             | β <sup>-</sup>                         | 58 мин                                 | 2,0                            | —                                                                              |
| <sup>50</sup> Ti | 5,3   | 0,14                     | n, γ                          | <sup>51</sup> Ti                                                             | β <sup>-</sup>                         | 5,8 мин                                | 2,1<br>1,5                     | 0,93 (4,2)<br>0,32 (96)                                                        |
| <sup>50</sup> V  | 0,24  | 250                      | n, γ                          | <sup>51</sup> V                                                              | —                                      | —                                      | —                              | —                                                                              |
| <sup>51</sup> V  | 99,76 | 4,5<br>0,66<br>0,03      | n, γ<br>n, 2n<br>n, p         | <sup>52</sup> V<br><sup>50</sup> V<br><sup>51</sup> Ti                       | β <sup>-</sup><br>—<br>β <sup>-</sup>  | 3,8 мин<br>—<br>5,8 мин                | 2,5<br>—<br>2,1<br>1,5<br>0,64 | 1,4 (100)<br>—<br>0,93 (4)<br>0,3 (96)<br>1,3 (100)<br>1,0 (100)<br>0,98 (100) |
| <sup>50</sup> Cr | 4,3   | 16,6<br>0,03             | n, γ<br>n, 2n                 | <sup>51</sup> Cr<br><sup>49</sup> Cr                                         | ЭЗ<br>β <sup>+</sup>                   | 27,8 дн.<br>41,7 мин                   | —<br>1,5<br>1,4                | 0,32 (9)<br>0,15 (13)<br>0,1 (28)                                              |
| <sup>52</sup> Cr | 83,8  | 0,28<br>0,08             | n, 2n<br>n, p                 | <sup>51</sup> Cr<br><sup>52</sup> V                                          | ЭЗ<br>β <sup>-</sup>                   | 27,8 дн.<br>3,8 мин                    | —<br>2,5                       | 0,32 (9)<br>1,4 (100)                                                          |
| <sup>53</sup> Cr | 9,6   | 0,04                     | n, p                          | <sup>53</sup> V                                                              | β <sup>-</sup>                         | 2 мин                                  | 2,5                            | 1,0 (100)                                                                      |
| <sup>54</sup> Cr | 2,4   | 0,38                     | n, γ                          | <sup>55</sup> Cr                                                             | β <sup>-</sup>                         | 3,5 мин                                | 2,5                            | —                                                                              |
| <sup>55</sup> Mn | 100   | 13,3                     | n, γ                          | <sup>56</sup> Mn                                                             | β <sup>-</sup>                         | 2,6 ч                                  | 2,8<br>1,0<br>0,75             | 2,1 (12)<br>1,8 (20)<br>0,8 (99)                                               |
| <sup>54</sup> Fe | 5,8   | 0,8<br>0,1<br>0,05       | n, 2n<br>n, p<br>n, α         | <sup>54</sup> Mn<br><sup>55</sup> Cr<br><sup>52</sup> V                      | ЭЗ<br>β <sup>-</sup><br>β <sup>-</sup> | 314 дн.<br>3,4 мин<br>3,8 мин          | —<br>2,5<br>2,5                | 0,8 (100)<br>—<br>1,4 (100)                                                    |
| <sup>56</sup> Fe | 91,7  | 2,5<br>0,01              | n, γ<br>n, 2n                 | <sup>53</sup> Fe<br><sup>53</sup> Fe                                         | ЭЗ<br>β <sup>+</sup>                   | 2,6 г.<br>8,5 мин                      | —<br>2,8<br>2,4<br>1,6         | —<br>1,3 (5)<br>0,9 (6)<br>0,38 (44)<br>0,84 (100)<br>0,32 (9)                 |
| <sup>57</sup> Fe | 2,2   | 0,4<br>0,2<br>0,4<br>0,1 | n, p<br>n, α<br>n, 2n<br>n, p | <sup>54</sup> Mn<br><sup>51</sup> Cr<br><sup>53</sup> Fe<br><sup>56</sup> Mn | ЭЗ<br>ЭЗ<br>ЭЗ<br>β <sup>-</sup>       | 314 дн.<br>27,8 дн.<br>2,6 г.<br>2,6 ч | —<br>—<br>2,8<br>1,0<br>0,8    | —<br>—<br>2,1 (12)<br>1,8 (20)<br>0,8 (99)                                     |
| <sup>58</sup> Fe | 0,3   | 0,07                     | n, p                          | <sup>57</sup> Mn                                                             | β <sup>-</sup>                         | 1,8 мин                                | 2,6                            | 0,13<br>0,12                                                                   |
| <sup>59</sup> Fe |       | 1,0                      | n, γ                          | <sup>59</sup> Fe                                                             | β <sup>-</sup>                         | 46,5 дн.                               | 0,48<br>0,27                   | 1,3 (44)<br>1,1 (57)<br>0,2 (3)                                                |
| <sup>58</sup> Co | 100   | 0,02                     | n, p                          | <sup>58</sup> Mn                                                             | ЭЗ                                     | 1,1 мин                                | —                              | 0,8<br>0,6<br>0,5<br>0,4                                                       |
| <sup>59</sup> Co |       | 0,02                     | n, α                          | <sup>55</sup> Cr                                                             | β <sup>-</sup>                         | 3,5 мин                                | 2,5                            | —                                                                              |
| <sup>60</sup> Co |       | 20                       | n, γ                          | <sup>60m</sup> Co<br><sup>60</sup> Co                                        | β <sup>-</sup><br>β <sup>-</sup>       | 10,5 мин<br>5,3 г.                     | 1,54<br>0,3                    | 0,06 (100)<br>1,33 (100)<br>1,17 (100)                                         |
| <sup>58</sup> Co |       | 0,8                      | n, 2n                         | <sup>58</sup> Co                                                             | β <sup>+</sup>                         | 71,3 дн.                               | 0,48                           | 1,62 (0,5)<br>0,8 (2)                                                          |
| <sup>59</sup> Fe |       | 0,08                     | n, p                          | <sup>59</sup> Fe                                                             | β <sup>-</sup>                         | 46,5 дн.                               | 0,48<br>0,27<br>2,8            | 1,3 (44)<br>1,1 (56)<br>2,1 (12)                                               |
| <sup>56</sup> Mn |       | 0,03                     | n, α                          | <sup>56</sup> Mn                                                             | β <sup>-</sup>                         | 2,6 ч                                  | 1,0<br>0,8                     | 1,8 (20)<br>0,8 (99)                                                           |

| 1                | 2    | 3                  | 4                                | 5                                                                             | 6                                                | 7                                      | 8                           | 9                                                                        |
|------------------|------|--------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| $^{58}\text{Ni}$ | 67,9 | 0,04               | $n, 2n$                          | $^{57}\text{Ni}$                                                              | $\beta^+$                                        | 1,5 дн.                                | 0,8                         | 1,9 (13)<br>1,4 (86)<br>0,13 (14)<br>0,02<br>1,6 (0,5)<br>0,8 (100)<br>— |
|                  |      | 0,4                | $n, p$                           | $^{58m}\text{Co}$<br>$^{58}\text{Co}$                                         | $\beta^+$                                        | 9,2 ч<br>71,3 дн.                      | —<br>0,48                   | —                                                                        |
|                  |      | 0,001              | $n, u$                           | $^{55}\text{Fe}$                                                              | $\beta^+$                                        | 2,6 г.                                 | —                           | —                                                                        |
| $^{60}\text{Ni}$ | 26,2 | 0,16               | $n, p$                           | $^{60m}\text{Co}$<br>$^{60}\text{Co}$                                         | $\beta^-$<br>$\beta^-$                           | 10,5 мин<br>5,3 г.                     | 1,5<br>0,3                  | 0,06 (100)<br>1,33 (100)<br>1,17 (100)                                   |
| $^{61}\text{Ni}$ | 1,2  | 0,1                | $n, p$                           | $^{61}\text{Co}$                                                              | $\beta^-$                                        | 1,6 ч                                  | 1,2                         | 0,07 (100)                                                               |
| $^{62}\text{Ni}$ | 3,7  | 0,02               | $n, p$                           | $^{62m}\text{Co}$<br>$^{62}\text{Co}$                                         | $\beta^-$<br>$\beta^-$                           | 1,5 мин<br>13,9 мин                    | —<br>2,9<br>0,9             | —<br>2,0 (7)<br>1,7 (18)<br>1,5 (18)<br>1,2 (170)                        |
| $^{64}\text{Ni}$ | 1,1  | 1,6                | $n, \gamma$                      | $^{65}\text{Ni}$                                                              | $\beta^-$                                        | 2,6 ч                                  | 2,1<br>1,0<br>0,7           | 1,5 (24)<br>1,1 (17)<br>0,37 (5)                                         |
| $^{63}\text{Cu}$ | 69,1 | 0,002              | $n, p$                           | $^{64m}\text{Co}$<br>$^{64}\text{Co}$                                         | $\beta^-$<br>$\beta^-$                           | 2 мин<br>9,3 мин                       | —                           | —                                                                        |
|                  |      | 4,5                | $n, \gamma$                      | $^{64}\text{Cu}$                                                              | $\beta^+$                                        | 12,9 ч                                 | 0,66<br>0,57                | 1,34 (0,5)                                                               |
|                  |      | 0,5<br>0,1<br>0,02 | $n, 2n$<br>$n, p$<br>$n, \alpha$ | $^{62}\text{Cu}$<br>$^{63}\text{Ni}$<br>$^{60m}\text{Co}$<br>$^{60}\text{Co}$ | $\beta^+$<br>$\beta^+$<br>$\beta^-$<br>$\beta^-$ | 9,8 мин<br>92 г.<br>10,5 мин<br>5,3 г. | 2,9<br>0,07<br>1,54<br>0,31 | 1,1 (0,6)<br>—<br>0,06 (100)<br>1,33 (100)<br>1,17 (100)                 |

|                  |      |                            |                                                 |                                                                                                   |                                                               |                                                   |                                                                     |                                                                                                                                                              |
|------------------|------|----------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $^{65}\text{Cu}$ | 30,9 | 1,8<br>1,0<br>0,02<br>0,01 | $n, \gamma$<br>$n, 2n$<br>$n, p$<br>$n, \alpha$ | $^{66}\text{Cu}$<br>$^{64}\text{Cu}$<br>$^{65}\text{Ni}$<br>$^{62m}\text{Co}$<br>$^{62}\text{Co}$ | $\beta^-$<br>$\beta^+$<br>$\beta^-$<br>$\beta^-$<br>$\beta^-$ | 5,1 мин<br>12,9 ч<br>2,6 ч<br>1,5 мин<br>13,9 мин | 2,6<br>1,6<br>0,66<br>0,57<br>2,1<br>1,0<br>0,65<br>—<br>2,9<br>0,9 | 1,0 (9)<br>1,34 (0,5)<br>1,5 (24)<br>1,1 (17)<br>—<br>2,0 (7)<br>1,7 (18)<br>1,5 (18)<br>1,2 (17)<br>1,1 (46)<br>1,4 (1)<br>1,0 (7)<br>0,7 (9)<br>1,34 (0,5) |
| $^{64}\text{Zn}$ | 48,9 | 0,5<br>0,2                 | $n, \gamma$<br>$n, 2n$                          | $^{65}\text{Zn}$<br>$^{65}\text{Zn}$                                                              | $\beta^+$<br>$\beta^-$                                        | 246 дн.<br>38,4 мин                               | 0,32<br>2,3<br>1,7<br>1,4<br>0,66<br>0,57                           | 1,1 (46)<br>1,4 (1)<br>1,0 (7)<br>0,7 (9)<br>1,34 (0,5)                                                                                                      |
| $^{66}\text{Zn}$ | 27,8 | 0,5<br>0,1                 | $n, 2n$<br>$n, p$                               | $^{65}\text{Zn}$<br>$^{65}\text{Cu}$                                                              | $\beta^+$<br>$\beta^-$                                        | 246 дн.<br>5,1 мин                                | 0,32<br>2,6<br>1,6                                                  | 1,1 (46)<br>1,0 (9)                                                                                                                                          |
| $^{67}\text{Zn}$ | 4,1  | 0,04                       | $n, p$                                          | $^{67}\text{Cu}$                                                                                  | $\beta^-$                                                     | 2,5 дн.                                           | 0,6<br>0,5<br>0,4                                                   | 0,18 (23)<br>0,1 (80)                                                                                                                                        |
| $^{68}\text{Zn}$ | 18,6 | 0,1<br>0,02                | $n, \gamma$<br>$n, p$                           | $^{69m}\text{Zn}$<br>$^{68}\text{Zn}$<br>$^{68}\text{Cu}$                                         | $\beta^-$<br>$\beta^-$<br>$\beta^-$                           | 13,9 ч<br>58,5 мин<br>30 с                        | —<br>0,9<br>3,5<br>2,7<br>2,3                                       | 0,44 (95)<br>—<br>1,9<br>1,1<br>0,8                                                                                                                          |
| $^{70}\text{Zn}$ | 0,6  | 0,1                        | $n, \gamma$                                     | $^{71m}\text{Zn}$                                                                                 | $\beta^-$                                                     | 4 ч                                               | 1,5                                                                 | 0,6 (72)<br>0,49 (88)<br>0,39 (100)<br>1,1 (2)<br>0,5 (16)                                                                                                   |

| 1                 | 2    | 3          | 4                      | 5                                        | 6                     | 7                   | 8                 | 9                                             |
|-------------------|------|------------|------------------------|------------------------------------------|-----------------------|---------------------|-------------------|-----------------------------------------------|
|                   |      |            |                        | $^{67}\text{Ni}$                         | $\beta^-$             | 50 с                | 4,1               | 1,3<br>0,9                                    |
| $^{84}\text{Sr}$  | 0,6  | 0,008      | $n, \alpha$            |                                          |                       |                     |                   |                                               |
|                   |      | 1          | $n, \gamma$            | $^{85m}\text{Sr}$                        | $\Xi\Xi$              | 1,2 ч               | —                 | 0,23 (100)                                    |
|                   |      | 0,3        | $n, 2n$                | $^{85}\text{Sr}$<br>$^{83}\text{Sr}$     | $\Xi\Xi$<br>$\beta^+$ | 63,9 дн.<br>1,4 дн. | —<br>1,15         | 0,51 (100)<br>0,77<br>0,38                    |
| $^{86}\text{Sr}$  | 9,9  | 1,3        | $n, \gamma$            | $^{87m}\text{Sr}$                        | $\Xi\Xi$              | 2,8 ч               | —                 | 0,39 (78)                                     |
|                   |      | 0,3        | $n, 2n$                | $^{85m}\text{Sr}$                        | $\Xi\Xi$              | 1,2 ч               | —                 | 0,23 (93)                                     |
|                   |      | 0,05       | $n, p$                 | $^{85}\text{Sr}$                         | $\Xi\Xi$              | 63,9 дн.            | —                 | 0,51 (100)                                    |
|                   |      |            |                        | $^{86}\text{Rb}$                         | $\beta^-$             | 18,7 дн.            | 1,76<br>0,7       | 1,1 (8,5)                                     |
| $^{87}\text{Sr}$  | 7,0  | —          | —                      | —                                        | —                     | —                   | —                 | —                                             |
| $^{88}\text{Sr}$  | 82,5 | 0,005      | $n, \gamma$            | $^{89}\text{Sr}$                         | $\beta^-$             | 53,6 дн.            | 1,46              | —                                             |
|                   |      | 0,2        | $n, 2n$                | $^{87m}\text{Sr}$                        | $\Xi\Xi$              | 2,8 ч               | —                 | 0,4 (78)                                      |
|                   |      | 0,02       | $n, p$                 | $^{88}\text{Rb}$                         | $\beta^-$             | 17,7 мин            | 5,3<br>3,6<br>2,5 | 2,7 (2,5)<br>2,1 (1)<br>1,8 (23)              |
| $^{130}\text{Ba}$ | 0,1  | 0,07       | $n, \alpha$            | $^{85}\text{Kr}$                         | $\beta^-$             | 10,8 ч              | 0,67              | 0,9 (15)<br>0,5 (0,4)                         |
|                   |      | 10         | $n, \gamma$            | $^{131}\text{Ba}$                        | $\Xi\Xi$              | 11,5 дн.            | —                 | 1,0 (3)<br>0,6 (8)                            |
|                   |      |            |                        |                                          |                       |                     |                   | 0,4 (25)                                      |
| $^{132}\text{Ba}$ | 0,1  | 7          | $n, \gamma$            | $^{133m}\text{Ba}$<br>$^{133}\text{Ba}$  | $\Xi\Xi$<br>$\Xi\Xi$  | 1,6 дн.<br>7,5 г.   | —                 | 0,2 (20)<br>0,36 (64)<br>0,3 (12)<br>0,1 (32) |
| $^{134}\text{Ba}$ | 2,4  | 0,1<br>0,9 | $n, \gamma$<br>$n, 2n$ | $^{135m}\text{Ba}$<br>$^{133m}\text{Ba}$ | $\Xi\Xi$<br>$\Xi\Xi$  | 1,2 дн.<br>1,6 дн.  | —                 | 0,27 (16)<br>0,28 (20)                        |
| $^{135}\text{Ba}$ | 6,6  | —          | —                      | —                                        | —                     | —                   | —                 | —                                             |
| $^{136}\text{Ba}$ | 7,8  | 0,01       | $n, \gamma$            | $^{137m}\text{Ba}$                       | $\Xi\Xi$              | 2,6 мин             | —                 | 0,66 (89)                                     |
|                   |      | 0,7        | $n, 2n$                | $^{135m}\text{Ba}$                       | $\Xi\Xi$              | 1,2 дн.             | —                 | 0,27 (16)                                     |
|                   |      | 0,04       | $n, p$                 | $^{136}\text{Cs}$                        | $\beta^-$             | 13,5 дн.            | 0,66<br>0,34      | 1,1 (84)<br>0,83 (100)<br>0,34 (57)           |
| $^{137}\text{Ba}$ | 11,3 | —          | —                      | —                                        | —                     | —                   | —                 | 0,27 (22)<br>0,17 (23)                        |
| $^{138}\text{Ba}$ | 71,5 | 0,5        | $n, \gamma$            | $^{139}\text{Ba}$                        | $\beta^-$             | 1,4 ч               | —                 | —                                             |
|                   |      | 1,2        | $n, 2n$                | $^{137m}\text{Ba}$                       | $\Xi\Xi$              | 2,6 мин             | 2,4<br>2,2        | 1,4 (0,3)<br>0,17 (23)                        |
|                   |      | 0,06       | $n, p$                 | $^{138}\text{Cs}$                        | $\beta^-$             | 32,5 мин            | —<br>3,4<br>2,6   | 0,66 (89)<br>2,2 (18)<br>1,4 (73)             |

\*  $\Xi\Xi$  — электронный захват.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абаренков И. В., Антонова И. М. Атомы и молекулы в кристаллах. — В кн.: Вопросы квантовой теории атомов и молекул. Л., Изд-во ЛГУ, 1981, вып. 2, с. 10—28.
2. Александров Ю. М., Васильев А. Н., Колобанов В. Н. и др. Исследование спектров возбуждения люминесценции и отражения окиси магния в области энергий 5—28 эВ. — Тр. Ин-та физики АН ЭССР, 1982, т. 53, с. 31—48.
3. Алукер Э. Д., Гаврилов В. В., Инденбом В. Л., Чернов С. А. Исследование «радиационной тряски» в ионных кристаллах оптическими методами. — В кн.: Тез. докл. 5-го Всесоюз. совещ. по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Рига, 1983, с. 42—44.
4. Анищенко Р. И., Николаев А. П., Мень А. Н. Использование модели Томаса—Ферми—Дирака для оценки параметров, определяющих энергетический спектр примесных ионов в ионных кристаллах. — В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., Наука, 1970, с. 46—49.
5. Анненков Ю. М., Притулов А. М. Образование  $F^+$ -центров в кристаллах MgO при облучении протонами. — Физика твердого тела, 1981, т. 23, вып. 4, с. 1065—1068.
6. Анненков Ю. М., Притулов А. М., Франгуляк Т. С., Кузьмин А. Н. Фотолюминесценция облученных кристаллов MgO. — Изв. вузов. Сер. Физика, 1981, № 9, с. 130—132.
7. Анненков Ю. М., Суржиков А. П., Погребняк А. Д., Суржиков В. П. Образование радиационных дефектов в кристаллах MgO при высоких плотностях возбуждения. — Журн. техн. физики, 1980, т. 50, № 1, с. 222—224.
8. Ануфриев В. Г., Улманис У. А. Изменение валентности ионов никеля в  $Ni_xMg_{1-x}O$  при рентгеновском облучении. — В кн.: Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Саласпилс, 1975, с. 99—100.
9. Ануфриев В. Г., Улманис У. А. Концентрационная зависимость спектров ЭПР в твердых растворах  $NiO-MgO$ . — Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1977, № 4, с. 52—56.
10. Ануфриев В. Г., Улманис У. А. ЭПР  $Co^{2+}$  в твердом растворе  $Co_xMg_{1-x}O$ . — Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1979, № 3, с. 70—75.
11. Ануфриев В. Г., Улманис У. А. ЭПР в магнитоконцентрированных твердых растворах. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1979, № 5, с. 113—115.
12. Ария С. Н., Борисова Н. В., Морозова Н. П. Измерение активности закисы никеля в твердых растворах  $NiO-MgO$  при 900°C и 1000°C. Москва, 1971. 9 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 14.10.71, № 3720—71 Деп.
13. Архипов А. А. Магнитная восприимчивость монокристалла  $Co_xMg_{1-x}O$ . — Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1981, № 2, с. 44—47.

14. Архипов А. А. Магнитная восприимчивость монокристаллов  $Ni_xMg_{1-x}O$ . — Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1981, № 3, с. 24—27.
15. Багдасаров Х. С. Проблемы синтеза крупных тугоплавких оптических монокристаллов. — В кн.: IV Всесоюз. совещ. по росту кристаллов. — Ереван, Изд-во АрмССР, 1972, ч. 2, с. 6—25.
16. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. М., Мир, 1964. 360 с.
17. Бандуркина Г. В., Миронова Н. А. Выращивание стехиометрических монокристаллов окислов марганца. — В кн.: Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по химии твердого тела. Свердловск, 1981, с. 55.
18. Бандуркина Г. В., Миронова Н. А., Поспелова Р. В. Получение монокристаллических эпитаксиальных пленок твердого раствора  $Co_xMg_{1-x}O$ . — Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1972, № 3, с. 32—33.
19. Бандуркина Г. В., Миронова Н. А., Улманис У. А. Использование метода химических транспортных реакций для получения монокристаллов сложных окислов. — В кн.: Химия твердого тела, Свердловск, 1982, с. 31—33.
20. Бауман Р. Е., Кирхер Дж. Ф. Влияние облучения на материалы и элементы электронных схем. М., Атомиздат, 1967. 427 с.
21. Беккер Я. М., Берг И. В., Швалев Д. В. Получение и некоторые свойства ферритовых пленок. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1970, т. 34, № 6, с. 1225—1228.
22. Беляева А. И., Вайшпорас Р. А., Иванова И. Н., Петрова Г. П. Роль магнов и фононов в формировании оптического спектра поглощения антиферромагнитного  $MnO$ . — Укр. физ. журн., 1972, т. 17, № 12, с. 1966—1970.
23. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л., Химия. Ленингр. отд-ние, 1976. 350 с.
24. Бете Г. А., Ашкин Ю. Прохождение излучения через вещество. — В кн.: Экспериментальная ядерная физика. М., Изд-во иностр. лит., 1965, т. 1, с. 141—297.
25. Борец Н. Я., Ницович В. М., Скрипкин Ф. В. Особенности оптического поглощения в  $NiO$ . — Физика твердого тела, 1983, т. 25, вып. 5, с. 1533—1535.
26. Бреховских С. М., Викторова Ю. Н., Ланда Л. М. Радиационные эффекты в стеклах. М., Энергоиздат, 1982. 184 с.
27. Бычков В. М., Манохин В. Н., Мащенко А. Б., Плянскин В. И. Сечения пороговых реакций, вызываемых нейтронами. Справочник. М., Энергоиздат, 1982. 216 с.
28. Вайсфельд А. М., Ганн В. В., Павленко В. И. и др. Математическое моделирование радиационных повреждений многокомпонентных материалов. — В кн.: Вопросы атом. науки и техники. Сер. Физика радиац. повреждений и радиац. материаловедение, 1984, вып. 4 (82), с. 3—9.
29. Ванюшина Н. Г., Ильющенко В. В., Мень А. Н., Резчиков Ю. Н. Расчеты оптических спектров поглощения парамагнитных ионов. — Оптика и спектроскопия, 1973, т. 35, вып. 6, с. 1099—1103.
30. Васильев А. Н., Колобанов В. Н., Куусман И. Д. и др. Размножение электронных возбуждений в кристаллах MgO. — Физика твердого тела, 1985, т. 27, вып. 9, с. 2696—2702.
31. Вейспал А. А., Бандуркина Г. В. Химический транспорт некоторых окислов группы железа в «малом зоре». — Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1973, № 2, с. 36—40.
32. Вейспал А. А., Лацис И. Э. Синтез эпитаксиальных слоев методом химических транспортных реакций. — Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1976, № 12, с. 36—40.
33. Велихова Н. А. Выращивание монокристаллов закисы кобальта методом Вернееля. — Кристаллография, 1963, т. 8, вып. 5, с. 804—808.
34. Вильке К. Т. Методы выращивания кристаллов. Л., Недра. Ленингр. отд-ние, 1968. 160 с.

35. Винецкий В. Л. Некоторые достижения и проблемы радиационной физики полупроводников. — *Вопр. атом. науки и техники. Сер. Физика радиац. повреждений и радиац. материаловедение*, 1982, вып. 1 (20), с. 3—26.
36. Винецкий В. Л., Холодарь Г. А. Квазихимические реакции с участием радиационных дефектов в полупроводниках. — *Вопр. атом. науки и техники. Сер. Физика радиац. повреждений и радиац. материаловедение*, 1984, вып. 3 (31), с. 59—72.
37. Волинец Ф. К., Кярнер Г. Н., Малышева А. Ф. и др. Коротковолновая рентгенолюминесценция и рекомбинационные процессы в поликристаллической окиси магния. — *Тр. Ин-та физики АН ЭССР*, 1980, т. 51, с. 71—86.
38. Вонсовский С. В., Грум-Гржимайло С. В., Черепанов В. И. и др. Теория кристаллического поля и оптические спектры примесных ионов с незаполненной 3d-оболочкой. М., 1969. 180 с. (Современные проблемы физики).
39. Воробьев А. А., Лисицын В. М. Радиационная устойчивость ионных кристаллических материалов. — *Изв. вузов. Сер. Физика*, 1977, № 8, с. 85—90.
40. Воробьев Ю. П., Мень А. Н., Фетисов В. Б. Расчет и прогнозирование свойств оксидов. М., Наука, 1983. 288 с.
41. Ганн В. В., Ямницкий В. А. Каскадная функция при энергиях ПВА, близких к пороговой. — *Вопр. атом. науки и техники. Сер. Физика радиац. повреждений и радиац. материаловедение*, 1983, вып. 3 (26), с. 3—6.
42. Гафт М. Л., Горобец Б. С., Наумова И. С. и др. Связь люминесцентных свойств с кристаллическими особенностями минералов марганца. — *Минералог. журн.*, 1981, № 2, с. 80—89.
43. Гордеев И. В. Ядерно-физические константы. Справочник. М., Атомиздат, 1963. 507 с.
44. Гоцицкий Б. Н., Мень А. Н., Сеницкий И. А., Чукалкин Ю. Г. Структура и магнитные свойства окисных магнетиков, облученных быстрыми нейтронами. М., Наука, 1986. 176 с.
45. Гринвалд Г. А., Миронова Н. А. Ближняя инфракрасная люминесценция монокристаллических тонких пленок  $Ni_xMg_{1-x}O$ . — *Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук*, 1978, № 4, с. 79—83.
46. Гринвалд Г. А., Миронова Н. А. Оптические спектры ионов  $Ni^{2+}$  в  $MgO$ . — *Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук*, 1983, № 1, с. 22—27.
47. Гринвалд Г. А., Миронова Н. А. Люминесценция никеля в монокристаллах  $Ni_xMg_{1-x}O$ . — *Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук*, 1983, № 1, с. 28—34.
48. Гринвалд Г. А., Миронова Н. А., Скворцова В. Н. ЭПР и оптические свойства сложных дефектов  $Cr^{3+}$ -вакансия в облученных нейтронами монокристаллах  $MgO$ . — В кн.: *Спектроскопия твердого тела*. Свердловск, 1984, с. 42—44.
49. Динс Дж., Виньярд Дж. Радиационные эффекты в твердых телах. М., Изд-во иностр. лит., 1960. 243 с.
50. Дорфман В. Ф. Газофазная микрометаллургия полупроводников. М., Металлургия, 1974. 192 с.
51. Дружинин В. В. К расчету энергетического спектра ионов с конфигурацией 3d в кристаллическом поле кубической симметрии. — *Физика твердого тела*, 1965, т. 7, вып. 12, с. 3490—3497.
52. Еременко В. В. Введение в оптическую спектроскопию магнетиков. Киев, Наук. думка, 1975. 471 с.
53. Еременко В. В., Беляева А. И. Поглощение света в антиферромагнитных диэлектриках. — *Успехи физ. наук*, 1969, т. 98, вып. 1, с. 27—30.
54. Ермошкин А. Н., Эварестов Р. А. Электронная структура кубических оксидов и точечных дефектов в них. — В кн.: *Точечные дефекты и лю-*

- минесценция в кристаллах оксидов. Межвуз. сб. науч. тр. Рига, 1981, с. 3—22.
55. Жетбаева М. П., Инденбом В. Л., Кирсанов В. В., Чернов В. М. Миграция дефектов, стимулированная образованием и захлопыванием неустойчивой френкелевской пары. — *Письма в Журн. техн. физики*, 1979, т. 5, № 19, с. 1157—1161.
56. Забродский Ю. Р., Кошкин В. М. Образование долгоживущих точечных дефектов из неустойчивых пар вакансия—атом в междоузлии. — *Физика твердого тела*, 1976, т. 18, вып. 10, с. 2857—2862.
57. Закис Ю. Р. Дефекты в стеклообразном состоянии вещества. Рига, Зинатне, 1984. 202 с.
58. Запасский В. С., Феофилов П. П. Развитие поляризационной магнитооптики парамагнитных кристаллов. — *Успехи физ. наук*, 1975, т. 116, вып. 1, с. 41—78.
59. Зароченцев Е. В., Файн Е. Я. Распределение электронной плотности в  $MgO$ . — *Физика твердого тела*, 1975, т. 17, вып. 7, с. 2058—2064.
60. Звягин А. И., Еременко В. В., Кутько В. И. Инфракрасные спектры поглощения антиферромагнитных кристаллов системы  $CoF_2(1-x)-MnF_2(x)$ . — *Физика твердого тела*, 1967, т. 9, с. 3102—3107.
61. Зирап В. Э., Блумберг Я. Э., Круминьш И. Я. Электропроводность ионных кристаллов. — *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1971, т. 35, № 7, с. 1340—1343.
62. Ибрагимов Д., Вахидов Ш. А., Икрамов Г. И., Якулов У. О зависимости каскадной функции от параметров падающей частицы в моно- и полиатомных кристаллах. — *Вопр. атом. науки и техники. Сер. Физика радиац. повреждений и радиац. материаловедение*, 1982, вып. 3 (22), с. 20—22.
63. Ибрагимов Ш. Ш., Кирсанов В. В., Пятилетов Ю. С. Радиационные повреждения металлов и сплавов. М., Энергоатомиздат, 1985. 240 с.
64. Инденбом В. Л. Новая гипотеза о механизме радиационноиндуцированных процессов. — *Письма в Журн. техн. физики*, 1979, т. 5, № 8, с. 489—492.
65. Каминский А. А. Лазерные кристаллы. М., Наука, 1975. 256 с.
66. Кинчин Г. Н., Пиз Р. С. Смещение атомов в твердых телах под действием излучения. — *Успехи физ. наук*, 1956, т. 60, № 4, с. 590—615.
67. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., Химия, 1975. 535 с.
68. Клингер М. И. Рождение и преобразование дефектов при релаксации электронных возбуждений. — В кн.: *Чтения памяти А. Ф. Иоффе*. 1984. Л., Наука. Ленингр. отд-ние, 1986, с. 53—72.
69. Клингер М. И., Луцкий Ч. Б., Машовец Т. В. и др. Создание дефектов в твердых телах при распаде электронных возбуждений. — *Успехи физ. наук*, 1985, т. 147, вып. 3, с. 523—558.
70. Ковалев Н. Н., Марков В. А., Сорокин О. В. Лабораторная дуговая печь для получения кристаллов тугоплавких веществ. — *Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы*, 1971, т. 7, № 6, с. 1049—1050.
71. Коноплева Р. Ф., Литвинов В. П., Ухин Н. А. Особенности радиационного повреждения полупроводников частицами высоких энергий. М., Атомиздат, 1971. 175 с.
72. Костинов Н. С., Муминов М. И., Кин Ген Чан и др. Радиационные эффекты в керамических диэлектриках. Ташкент, Фан, 1986. 160 с.
73. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. М., Мир, 1975. 296 с.
74. Кошкин В. М., Гальчинецкий Л. П., Гусев Г. К., Улманис У. А. Детекторы ионизирующих излучений на основе радиационноустойчивых кристаллических полупроводников типа  $In_2Te_3$ . — *Атом. энергия*, 1977, т. 42, вып. 4, с. 90—94.

75. Кошкин В. М., Дмитриев Ю. Н., Забродский Ю. Р. и др. Аномальная радиационная стойкость рыхлых кристаллических структур. — Физика и техника полупроводников, 1984, т. 18, № 8, с. 1373—1378.
76. Кошкин В. М., Забродский Ю. Р. Зона неустойчивости вакансия—атом в междоузлии. — Физика твердого тела, 1974, т. 16, № 11, с. 3480—3483.
77. Кошкин В. М., Забродский Ю. Р. Неустойчивые пары — новый тип точечных дефектов в твердых телах. — Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 6, с. 1323—1326.
78. Кошкин В. М., Минков Б. И., Гальчинецкий Л. П., Кулик В. Н. Термодинамика неустойчивых пар вакансия—атом в междоузлии. — Физика твердого тела, 1973, т. 15, № 1, с. 128—132.
79. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. Л., Химия. Ленингр. отд-ние, 1974. 200 с.
80. Кржижановский Р. Е., Штерн З. Ю. Теплофизические свойства неметаллических кристаллов (окислы). Л., Энергия. Ленингр. отд-ние, 1973. 333 с.
81. Кричик Г. С. Магнитооптические явления в ферромагнетиках. — В кн.: Проблемы магнетизма. М., Наука, 1972, с. 133—148.
82. Крылов В. А. Электромодуляционные оптические спектры поглощения нецентрального иона  $Ni^{2+}$  в кристалле  $SrO$ . — Оптика и спектроскопия, 1981, т. 50, вып. 1, с. 111—116.
83. Крылов В. А., Сочава Л. С. Проявление динамических свойств нецентрального иона в эффекте Штарка на линиях оптического поглощения кристалла  $SrO:Ni^{2+}$ . — Оптика и спектроскопия, 1981, т. 50, вып. 2, с. 326—333.
84. Ксендзов Я. М., Драбкин Г. М. О ширине запрещенной зоны в закиси никеля. — Физика твердого тела, 1965, т. 7, вып. 6, с. 1884—1886.
85. Ксендзов Я. М., Клингер М. И., Иванова И. Н. и др. Экситон-фонон-магнитные возбуждения в  $MnO$ . — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1971, т. 35, № 6, с. 1178—1182.
86. Ксендзов Я. М., Коробова Н. Я., Сидоркин К. К., Старцев Г. П. Спектр  $MnO$ . — Физика твердого тела, 1976, т. 18, № 1, с. 173—180.
87. Ксендзов Я. М., Юрьева Е. К., Червинский М. М. Эпитаксиальный рост монокристаллических пленок окислов переходных металлов. — В кн.: Процессы синтеза и роста кристаллов и пленок полупроводниковых материалов. Новосибирск, Наука. Сиб. отд-ние, 1971, с. 289—295.
88. Кузнецов А. С. Радиационные дефекты в кристаллах  $MgO$ , возникающие в результате рентгеновского облучения. — Тр. Ин-та физики АН ЭССР, 1976, т. 46, с. 101—119.
89. Кузнецов А. С., Кильк А. В. Образование собственных дефектов в кристаллах  $MgO$  под действием рентгеновской радиации. — Физика твердого тела, 1975, т. 17, № 2, с. 607—609.
90. Кузнецов А. С., Реало К. В. Центры окраски в кристаллах  $MgO-Fe$ . — Тр. Ин-та физики АН ЭССР, 1980, т. 51, с. 195—198.
91. Кузнецов А. С., Яэк И. В. Стабилизация радиационных френкелевских дефектов в кристаллах  $MgO$  ионами  $Fe^{3+}$ . — Физика твердого тела, 1976, т. 18, вып. 11, с. 3522—3525.
92. Куусман И. Л., Луцик Ч. Б. Собственная люминесценция ионных кристаллов с автолокализуемыми экситонами. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1976, т. 40, № 9, с. 1785—1791.
93. Кярнер Т. Н. Термическая стабильность дырочных центров и дырочная рекомбинационная люминесценция  $MgO$ ,  $CaO$  и  $SrO$  с различными примесями. — Тр. Ин-та физики АН ЭССР, 1977, т. 47, с. 93—110.
94. Кярнер Т. Н., Малышева А. Ф., Мааросс А. А. Термостимулированная люминесценция монокристаллов  $MgO$  в широком интервале температур. — Тр. Ин-та физики АН ЭССР, 1979, т. 50, с. 35—53.

95. Кярнер Т. Н., Малышева А. Ф., Мааросс А. А., Мюрк В. В. Термостимулированная люминесценция монокристаллов  $MgO$  в области температур 4,2—600 К. — Физика твердого тела, 1980, т. 22, вып. 4, с. 1178—1184.
96. Лазарев В. Б., Соболев В. В., Шаплыгин И. С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М., Наука, 1983. 239 с.
97. Лацис И. Э. Выращивание эпитаксиальных слоев окислов щелочноземельных металлов в малом зазоре. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1978, № 6, с. 66—71.
98. Левенко В. В., Головлев Ю. Ф., Черкашин В. С., Комалев А. С. Получение монокристаллических слоистых ферроферритовых пленок и некоторые их магнитные свойства. — Изв. вузов. Сер. Физика, 1974, № 5, с. 90—94.
99. Луцик Ч. Б. Создание дефектов при распаде экситонов в ионных кристаллах. — В кн.: Чтения памяти А. Ф. Иоффе. 1984. Л., Наука. Ленингр. отд-ние, 1986, с. 3—21.
100. Луцик Ч. Б., Витол И. К., Эланго М. А. Распад электронных возбуждений на радиационные дефекты в ионных кристаллах. — Успехи физ. наук, 1977, т. 122, № 2, с. 223—252.
101. Мааросс А. А. Монокристаллы  $MgO$  и  $MgO-Al$  повышенной чистоты. — Тр. Ин-та физики АН ЭССР, 1982, т. 53, с. 49—56.
102. Маклецов А. А., Улманис У. А., Шлихта Г. А. Расчеты эффективного сечения образования смещенных атомов ударным механизмом при электронном, нейтронном и гамма-облучении. Саласпилс, 1984. 33 с.
103. Марфуний А. С. Введение в физику минералов. М., Недра, 1974. 324 с.
104. Марфуний А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М., Недра, 1975. 328 с.
105. Маслов В. Н., Нечаев В. В. Определение состава газовой фазы над твердым раствором по суммарному давлению в системе. — Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы, 1974, т. 10, № 4, с. 722—723.
106. Машовец Т. В. Дефектообразование при действии ионизационных механизмов. — В кн.: Чтения памяти А. Ф. Иоффе. 1984. Л., Наука. Ленингр. отд-ние, 1986, с. 22—40.
107. Меднис И. В. Справочные таблицы для нейтроноактивационного анализа. Рига, Зинатне, 1969. 205 с.
108. Мейльман М. Л., Самойлович М. И. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. М., Атомиздат, 1977. 272 с.
109. Мень А. Н., Воробьев Ю. П., Чуфаров Г. И. Физико-химические свойства нестехиометрических окислов. Л., Наука. Ленингр. отд-ние, 1973. 224 с.
110. Мень А. Н., Черепанов В. И., Свиридов Д. Т. К теории оптических спектров кристаллов, содержащих ионы группы железа. — В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., Наука, 1966, с. 56—67.
111. Мень А. Н., Черепанов В. И., Свиридов Д. Т. Теория спектров примесных ионов. — В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., Наука, 1970, с. 9—20.
112. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961. 862 с.
113. Миронова Н. А. Изменение силы кристаллического поля и параметров Рака для  $Me,Mg_{1-x}O$ . — В кн.: Спектроскопия твердого тела. Свердловск, 1980, с. 13—16.
114. Миронова Н. А. Энергетические состояния ионов кобальта и никеля в твердых растворах  $CoO-MgO$  и  $NiO-MgO$ . Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Рига, 1976. 16 с.
115. Миронова Н. А., Бандуркина Г. В. Эпитаксиальное выращивание твердых растворов  $Ni,Mg_{1-x}O$ . — Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1975, № 4, с. 197—202.

116. Миронова Н. А., Беляева А. И., Милославская О. В., Бандуркина Г. В. Особенности зарождения Т-доменной структуры эпитаксиальных монокристаллов  $\text{Ni}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ . — Укр. физ. журн., 1981, т. 26, № 5, с. 848—850.
117. Миронова Н. А., Гринвалд Г. А., Скворцова В. Н. Роль 3d-ионов в образовании радиационных дефектов в  $\text{MgO}$  и  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Саласпилс, 1985. 26 с.
118. Миронова Н. А., Гринвалд Г. А., Скворцова В. Н., Улманис У. А. Тонкая структура спектра поглощения антиферромагнетика  $\text{NiO}$ . — Физика твердого тела, 1981, т. 23, вып. 5, с. 1498—1499.
119. Миронова Н. А., Рычкова С. В., Скворцова В. Н., Риекстиня Д. В. Влияние термообработки на создание дырочных центров в оксиде магния, содержащем железо и гидроксильную группу. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1987, № 3, с. 36—40.
120. Миронова Н. А., Скворцова В. Н., Улманис У. А. Влияние радиационных дефектов на спектры поглощения никеля в  $\text{NiO-MgO}$ . — В кн.: Тез. докл. 7-го Всесоюз. симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Л., 1982, с. 41.
121. Миронова Н. А., Улманис У. А. Концентрационная зависимость оптических спектров поглощения  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{MgO}$ . — В кн.: Докл. VII Урал. конф. по спектроскопии. Свердловск, 1971, вып. 3, с. 69—72.
122. Миронова Н. А., Улманис У. А. Спектры оптического поглощения  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{Co}_2\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ . — Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1973, № 4, с. 39—47.
123. Миронова Н. А., Улманис У. А. Спектры поглощения в эпитаксиальных твердых растворах  $\text{Me}_2\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ . — В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., Наука, 1975, с. 362—364.
124. Миронова Н. А., Улманис У. А., Кузнецова В. Н. Температурная зависимость спектров оптического поглощения  $\text{Ni}_2\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ . — В кн.: Спектроскопия твердого тела. Свердловск, 1978, с. 3—5.
125. Митрофанов В. Я., Никифоров А. Е., Черепанов В. И. Спектроскопия обменно-связанных комплексов в ионных кристаллах. М., Наука, 1985. 144 с.
126. Пальгуйев С. Ф., Неуймин А. Д. О природе электропроводности окислов бериллия, магния, кальция, стронция при высоких температурах. — Физика твердого тела, 1962, т. 4, вып. 4, с. 855—860.
127. Перлин Ю. Е., Цукерблат Б. С. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Кишинев, Штиинца, 1974. 368 с.
128. Пешиков Е. В. Радиационные эффекты в сегнетоэлектриках. Ташкент, Фан, 1986. 140 с.
129. Попов В. С., Мочалов М. М., Воронцов Е. С. Выращивание кристаллов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{CoO}$  в электрической дуге постоянного тока. — Изв. вузов. Сер. Черная металлургия, 1973, № 3, с. 49—52.
130. Попов Г. П., Строкотова С. Ф. Термодинамические свойства твердых растворов  $\text{MeO-MeO}'$ . — Журн. физ. химии, 1972, т. 46, вып. 6, с. 1561—1563.
131. Попова А. А. Об одной закономерности в методе Вернееля. — Кристаллография, 1964, т. 9, вып. 1, с. 128—129.
132. Пынко В. Г., Комалев А. С., Садилов К. А. и др. Монокристаллические пленки кобальтового феррита. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1972, т. 36, № 6, с. 1171—1174.
133. Риекстиня Д. В. Нейтронно-активационные методы определения элементного состава и неоднородности ферритовых материалов. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Ташкент, 1984. 20 с.
134. Риекстиня Д. В., Циркунова И. Э., Ээлите Г. Я. Инструментальная нейтронно-активационная методика одновременного определения основ-

- ных компонентов  $\text{Co}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Fe}$  в ферритах типа шпинели и твердых растворов. — Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1975, № 1, с. 3—7.
135. Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Кулик Н. И., Гласко В. Б. Оптические спектры изоэлектронных ионов  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  в октаэдрической координации. — Журн. прикл. спектроскопии, 1979, т. 30, вып. 3, с. 481—484.
136. Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М., Наука, 1976. 266 с.
137. Свиридов Д. Т., Смирнов Ю. Ф. Теория оптических спектров ионов переходных металлов. М., Наука, 1977. 328 с.
138. Силинь А. Р., Трухин А. Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном  $\text{SiO}_2$ . Рига, Зинатне, 1985. 244 с.
139. Смоленский Г. А., Писарев Р. В., Синий И. Г. Двойное лучепреломление света в магнитоупорядоченных кристаллах. — Успехи физ. наук, 1975, т. 116, вып. 2, с. 231—270.
140. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. М., Физматгиз, 1963. 649 с.
141. Соболев А. Б. Электронная структура кристаллов  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  и простейших электронных и дырочных дефектов в них в рамках метода многократного рассеяния. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Свердловск, 1985. 19 с.
142. Соболев А. Б., Лобач В. А., Шульгин Б. В. Электронная структура  $F^+$ - и  $F$ -центров в  $\text{MgO}$ . — Физика твердого тела, 1985, т. 27, вып. 10, с. 3129—3132.
143. Современная кристаллография / Под ред. Б. К. Вайнштейна. М., Наука, 1979, т. 1. 383 с.; т. 2. 360 с.; т. 3. 408 с.; т. 4. 496 с.
144. Сочава Л. С., Толпаров Ю. Н., Ковалев Н. Н. Ориентирование внецентровых смещений парамагнитного иона электрическим полем. — Физика твердого тела, 1975, т. 17, вып. 1, с. 217—226.
145. Сочава Л. С., Толпаров Ю. Н., Ковалев Н. Н. Смещенное положение ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в кристаллической решетке  $\text{BaO}$ . — Физика твердого тела, 1971, т. 13, вып. 5, с. 1463—1466.
146. Сочава Л. С., Толпаров Ю. Н., Ульрицы В., Ковалев Н. Н. Центры  $\text{Co}^{2+}$  низкой симметрии в кристаллах окиси стронция. — Физика твердого тела, 1975, т. 17, вып. 19, с. 2590—2593.
147. Спицын В. И., Барсова Л. И., Зязюля И. И., Юрик Т. К. Радиационные процессы в гидроксилсодержащих монокристаллах окиси магния. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, т. 16, вып. 9, с. 1953—1961.
148. Стародубцев С. В., Романов А. М. Взаимодействие гамма-излучения с веществом. Ташкент, Наука, 1964, ч. 1. 249 с.
149. Стародубцев С. В., Романов А. М. Прохождение заряженных частиц через вещество. Ташкент, Изд-во АН УзССР, 1962. 228 с.
150. Стоунхэм А. М. Теория дефектов в кристаллах. М., Мир, 1978, т. 1. 570 с.; т. 2. 358 с.
151. Суржиков А. П. Накопление радиационных дефектов в анионной под решетке монокристаллов окиси магния при высоких плотностях возбуждения ускоренными электронами. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Свердловск, 1982. 18 с.
152. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник / Под ред. А. П. Зефирова. М., Атомиздат, 1965. 460 с.
153. Толпаров Ю. Н., Бир Г. Л., Сочава Л. С., Ковалев Н. Н. Ян-теллеровский ион в нецентральной позиции: система  $\text{SrO}:\text{Cu}^{2+}$ . — Физика твердого тела, 1974, т. 16, вып. 3, с. 895—905.
154. Толпаров Ю. Н., Крылов В. А., Сочава Л. С. Комплексы нецентрального и междудзельного ионов в кристаллах  $\text{SrO}$ . — Физика твердого тела, 1979, т. 21, вып. 10, с. 3090—3094.

155. Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. М., Мир, 1971. 367 с.
156. Третьяков Ю. Д. Химия нестехиометрических окислов. М., Изд-во МГУ, 1974. 364 с.
157. Уикс К. И., Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М., Металлургия, 1965. 240 с.
158. Улманис У. А. Поглощение энергии при гамма-нейтронном облучении ферритов. — В кн.: Радиационная физика ферритов. Рига, Зинатне, 1967, с. 110—125.
159. Улманис У. А. Радиационные явления в ферритах. М., Энергоатомиздат, 1984. 160 с.
160. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г. В. Самсонова. М., Металлургия, 1969. 456 с.
161. Чукалкин Ю. Г., Петров В. В., Дубровина И. Н., Гоцицкий Б. Н. Радиационные превращения в  $\text{MgSr}_2\text{O}_4$ . — Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы, 1982, т. 18, № 6, с. 1055—1057.
162. Шефер Г. Химические транспортные реакции. М., Мир, 1964. 189 с.
163. Эварестов Р. А., Котомин Е. А., Ермошкин А. И. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига, Зинатне, 1983. 287 с. (Физика твердого состояния).
164. Abarenkov I. V., Antonova I. M. The electronic structure of  $\text{MgO}$ . II. Results of calculation. — Phys. Status Solidi (b), 1979, vol. 93, N 1, p. 315—323.
165. Abraham M. M., Chen Y., Boatner L. A., Reynolds R. W.  $V^-$  and  $V^0$  centers in  $\text{CaO}$  single crystals. — Solid State Communications, 1975, vol. 16, N 10—11, p. 1209—1213.
166. Abraham M. M., Chen Y., Unruh W. P. Formation and stability  $V^-$  and  $V_{\text{Al}}$  in  $\text{MgO}$ . — Phys. Rev. B, 1974, vol. 9, N 4, p. 1842—1852.
167. Adler D., Feinleib J. Electrical and optical properties of narrow-band material. — Phys. Rev. B, 1970, vol. 2, N 8, p. 3112—3134.
168. Antonova I. M. The electronic structure of  $\text{CaO}$ . — Phys. Status Solidi (b), 1979, vol. 94, N 2, p. K165—K168.
169. Barklie R. C., Bluont C. E., Henderson B., O'Connell D. Photochromic reactions involving Cr ions and defects in magnesium oxide. — J. Phys. C: Solid State Phys., 1983, vol. 18, N 23, p. 859—862.
170. Baroody E. M. Influence of mass ratio on displacement cascades in diatomic solids. — Phys. Rev., 1958, vol. 112, N 5, p. 1571—1576.
171. Bartran R. H., Swenberg G. R., Fournies J. T. Theory of trapped-hole centers in aluminium oxide. — Phys. Rev., 1965, vol. 139, N 3A, p. 941—951.
172. Becker C. R., Lau Sh., Geick R., Wagner V. Antiferromagnetic resonance in  $\text{NiO}:\text{Co}$  and  $\text{NiO}:\text{Fe}^{2+}$ . — Phys. Status Solidi (b), 1975, vol. 67, N 2, p. 653—663.
173. Bennett J. S. Spin relaxation of  $\text{Fe}^+$  in  $\text{MgO}$  excited electronic states. — Phys. Rev. B, 1970, vol. 1, N 9, p. 3561—3568.
174. Biasi R. S. Influence of temperature and iron concentration on the ESR spectrum of tetragonal and orthorhombic  $\text{Fe}^{3+}$  centres in  $\text{MgO}$ . — J. Phys. C: Solid State Phys., 1981, vol. 14, N 32, p. 4885—4889.
175. Bird B. D., Osborne G. A., Stephens P. J. Magnetic circular dichroism of impurities in solids. Vibrationally induced  $d-d$  transitions in  $\text{MgO}:\text{Ni}$ . — Phys. Rev. B, 1972, vol. 5, N 5, p. 1800—1812.
176. Blanc H. Covalent and ionic crystal radii and Phillips ionicity. — Solid State Communications, 1974, vol. 15, N 5, p. 907—910.
177. Blazey K. W. Optical absorption of  $\text{MgO}:\text{Fe}$ . — J. Phys. Chem. Solids, 1977, vol. 38, N 6, p. 671—675.

178. Brewer L., Somayajulu R. R., Brackett E. Thermodynamic properties of gaseous metal dihalides. — Chem. Rev., 1963, vol. 63, N 1, p. 111—121.
179. Brinkman J. A. On the nature of radiation damage in metals. — J. Appl. Phys., 1954, vol. 25, N 8, p. 961—969.
180. Callow C. R. A., Stoneham A. M. Ionicity in solids. — J. Phys. C: Solid State Phys., 1983, vol. 16, N 22, p. 4321—4338.
181. Chappert J., Frankel R. B.  $\text{Fe}^{1+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  hyperfine fields in  $\text{MgO}$  and  $\text{CaO}$ . — Phys. Letters, 1967, vol. 25A, N 2, p. 149—150.
182. Chen Y., Abraham M. M., Templeton I. C., Unruh W. P. Role of hydrogen and deuterium on the  $V^-$ -center formation in  $\text{MgO}$ . — Phys. Rev. B, 1975, vol. 11, N 2, p. 881—890.
183. Chen Y., Kolopus J. L., Sibley W. A. Luminescence of the  $F^+$ -center in  $\text{MgO}$ . — Phys. Rev., 1969, vol. 186, N 3, p. 865—870.
184. Chen Y., Kolopus J. L., Sibley W. A. Defect luminescence of the irradiated  $\text{MgO}$ . — J. Luminescence, 1970, vol. 3, N 1—2, p. 633—640.
185. Chen Y., Sibley W. A. Study of ionization-induced radiation damage in  $\text{MgO}$ . — Phys. Rev., 1967, vol. 154, N 3, p. 842—850.
186. Chen Y., Trueblood D. L., Schow O. E. Color centers in electron irradiated  $\text{MgO}$ . — J. Phys. C: Solid State Phys., 1970, vol. 3, N 12, p. 2501—2506.
187. Chen Y., Williams R. T., Sibley W. A. Defect cluster centers in  $\text{MgO}$ . — Phys. Rev., 1969, vol. 182, N 3, p. 960—964.
188. Cheng J. C., Kemp J. C. Magneto-optical study of the spinlattice relaxation of  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{MgO}$ . — Phys. Rev., 1971, vol. 4, N 4, p. 2841—2846.
189. Chiba J., Shinbori N. A kinetic study on heat-treated  $\text{MgO}:\text{Fe}$  system. — J. Phys. Soc. Japan, 1975, vol. 38, N 1, p. 1219.
190. Chou H., Fan H. Y. Effect of antiferromagnetic transition edge in  $\text{MnO}$ ,  $\alpha\text{-MnS}$  and  $\text{CoO}$ . — Phys. Rev. B, 1974, vol. 10, N 3, p. 901—910.
191. Chukalkin Yu. G., Goshchitskii B. N., Dubinin S. E. et al. Radiation effects in oxide ferrimagnets. — Phys. Status Solidi (a), 1975, vol. 28, N 2, p. 345—354.
192. Chukalkin Yu. G., Shtirts V. R., Goshchitskii B. N. Amorphization of neutron-irradiated yttrium iron garnet. — Phys. Status Solidi (a), 1983, vol. 79, N 2, p. 361—366.
193. Clarke F. P. Irradiation damage in single crystals of magnesium oxide. — Philos. Mag., 1957, ser. 8, vol. 2, N 17, p. 607—627.
194. Colding A. J., Henderson B. Paramagnetic resonance studies of  $\text{V}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  in orthorhombic symmetry sites in magnesium oxide. — J. Phys. C: Solid State Phys., 1971, vol. 4, N 10, p. 1242—1250.
195. Coltman R. R., Klabunde C. E., Donald D. L., Rodman J. R. Reactor damage in pure metals. — J. Appl. Phys., 1962, vol. 33, N 2, p. 3509—3522.
196. Coulter C. A., Parkin D. M. Damage energy functions in polyatomic materials. — J. Nucl. Materials, 1980, vol. 88, N 2, p. 249—260.
197. Cracknell A. P. Group theory in solid-state physics is not dead yet, alias some recent development in the use of group theory in solid state physics. — Adv. Phys., 1974, vol. 23, N 5, p. 673—866.
198. Curr R. M. The Coulomb scattering of high-energy electrons and positrons by nuclei. — Proc. Phys. Soc., 1955, vol. 68, N 423A, p. 156—164.
199. Davies J. J., Wertz J. E. The EPR spectrum of trivalent titanium of orthorhombic symmetry in  $\text{MgO}$ . — J. Phys. Chem. Solids, 1970, vol. 31, N 11, p. 2489—2494.
200. Davies J. J., Wertz J. E. Electron spin resonance of divalent vanadium in orthorhombic symmetry in magnesium oxide. — J. Phys. C: Solid State Phys., 1975, vol. 8, N 2, p. 1235—1243.
201. Delgado L. Thermoluminescence in room temperature irradiated  $\text{MgO}:\text{Ni}$ . — Solid State Communications, 1984, vol. 50, N 10, p. 943—946.

202. *Donell K. P. O., Henry M. O., Henderson B., O'Connell D.* Axial  $\text{Cr}^{3+}$  centers in  $\text{MgO}$ : EPR and fluorescence studies. — *J. Phys. C*, 1977, vol. 10, N 19, p. 3877—3884.
203. *Du Mao-Lu, Zhaomin Guang.* The eighth-order perturbation formula for the EPR cubic zero-field splitting parameter of  $d^5(^6\text{S})$  ion and its applications to  $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1985, vol. 18, p. 3241—3247.
204. *Du Varney R. C., Garrison A. K.* Electron-nuclear double-resonance of the  $V_{\text{Al}}$  center in  $\text{MgO}$ . — *Solid State Communications*, 1973, vol. 12, N 11, p. 1235—1237.
205. *Duclot M., Derépotes C.* Influence des impuretés sur la conductivité cationique dans l'oxyde de magnésium monocristallin. — *J. Solid State Chem.*, 1980, vol. 31, N 3, p. 377—385.
206. *Edgar A., Haider J.* Electron paramagnetic resonance spectra of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions in  $\text{SrO}$ : evidence for off-centre displacement of  $\text{Fe}^{2+}$  ions. — *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1978, vol. 11, N 11, p. 2595—2605.
207. *Ermoshkin A. N., Kotomin E. A., Evarestov R. A.* MC approach to  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ . — *Phys. Status Solidi (b)*, 1975, vol. 72, N 2, p. 787—795.
208. *Evarestov R. A., Ermoshkin A. N., Kotomin E. A.* Molecular cluster approach to magnesium and calcium oxide crystals. III. Charge distribution analysis of some hole centers. — *Phys. Status Solidi (b)*, 1976, vol. 74, N 2, p. 483—486.
209. *Felder R. M.* Displacement cascades in diatomic solids. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1967, vol. 28, N 8, p. 1383—1392.
210. *Fong C. J., Saslow W., Cohen M. L.* The band structure of  $\text{MgO}$ . — *Phys. Rev.*, 1968, vol. 168, N 3, p. 991—999.
211. *Freund F., Wengeller H.* The infrared spectrum of OH-compensated defect sites in C-doped  $\text{MgO}$  and  $\text{CaO}$  single crystals. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1982, vol. 43, N 2, p. 129—145.
212. *Gallier M., Montaner A., Vide G.* Phonons de  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ . — *J. Phys. Chem. Solids*, 1972, vol. 33, N 10, p. 2295—2302.
213. *Gibson J. B., Coland A. M., Milgram M., Vineyard G. H.* Dynamics of radiation damage. — *Phys. Rev.*, 1960, vol. 120, N 4, p. 1229—1253.
214. *Glass A. M., Searle T. M.* Reactions between vacancies and impurities in magnesium oxide. II.  $\text{Mn}^{4+}$ -ion and OH $^-$ -ion impurities. — *J. Chem. Phys.*, 1967, vol. 46, N 6, p. 2092—2101.
215. *Greiner J. H., Berkowitz A. E., Weidenborner V. A.* Properties of single crystal  $\text{CoO}$  film on  $\text{MgO}$ . — *J. Appl. Phys.*, 1966, vol. 37, N 5, p. 2149—2155.
216. *Griffith J. S.* The theory of transition metal ions. 2nd ed. Cambridge. Univ., 1964. 455 p.
217. *Grinvald G. A., Mironova N. A.* Temperature dependences of near infrared luminescence from isolated and exchange coupled pairs of  $\text{Ni}^{2+}$  ions in  $\text{MgO}$ . — *Phys. Status Solidi (b)*, 1980, vol. 99, N 2, p. K 101—103.
218. *Hahn W. C., Muan I. A.* Activity measurements in oxide solid solutions: the systems  $\text{NiO}-\text{MgO}$  and  $\text{NiO}-\text{MnO}$  in temperature interval 1100—1300°C. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1961, vol. 19, N 34, p. 338—348.
219. *Halliburton L. E., Cowan D. L., Blake W. B. J., Wertz J. E.* Magnesium-25 hyperfine configuration of the localized-groundstate model of  $V^-$  center in  $\text{MgO}$ . — *Phys. Rev. B*, 1973, vol. 8, N 4, p. 1610—1616.
220. *Halliburton L. E., Kappers L. A., Cowan D. L. et al.* Isotropic ESR line of the  $V^-$  centers in  $\text{MgO}$  at room temperature. — *Phys. Rev. Letters*, 1973, vol. 30, N 13, p. 607—610.
221. *Ham F. S., Schwarz W. M., O'Brien M. C. M.* Jahn-Teller effects in the far-infrared, EPR, and Mössbauer spectra of  $\text{MgO}:\text{Fe}^{2+}$ . — *Phys. Rev.*, 1969, vol. 185, N 2, p. 548—567.

222. *Harding J. H.* Electronic structure of the  $V^-$  and related centres in alkaline earth oxides. — *J. Phys. C*, 1979, vol. 12, N 19, p. 3931—3940.
223. *Henderson B., Hall T. P. P.* Some studies of  $\text{Cr}^{3+}$  ions and  $\text{Mn}^{4+}$  ions in magnesium oxide. — *Proc. Phys. Soc.*, 1967, vol. 90, N 568, p. 511—518.
224. *Henderson B., King R. D.* Dose dependence of  $F$ -center production by fast neutrons in magnesium oxide. — *Philos. Mag.*, 1966, vol. 13, N 126, p. 1149—1156.
225. *Henderson B., Kolopus J. L., Unruh W. P.* Studies of OH $^-$  and OD $^-$  ions in magnesium oxide. II. The structure of  $V_{\text{OD}}$  center. — *J. Chem. Phys.*, 1971, vol. 55, N 7, p. 3519—3524.
226. *Henderson B., Wertz J. E.* Defects of alkaline earth oxides. — *Adv. Phys.*, 1968, vol. 17, N 70, p. 749—855.
227. *Henderson B., Wertz J. E.* Defects in the alkaline earth oxides with applications to radiation damage and catalysis. London, Taylor & Francis, 1977. 159 p.
228. *Henderson B., Wertz J. E., Hall T. P. P., Dowsing R. D.* On EPR study of vacancy-impurity association in  $\text{MgO}$ . — *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1971, vol. 4, N 1, p. 107—116.
229. *Henry M. O., Larkin J. P., Inbush G. F.* Nature of the broadband luminescence center in  $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ . — *Phys. Rev. B*, 1976, vol. 13, N 5, p. 1893—1901.
230. *Höchli U., Müller K. A., Wysling P.* Paramagnetic resonance and relaxation of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{3+}$  in  $\text{MgO}$  and  $\text{CaO}$ : The determination of Jahn-Teller energy splitting. — *Phys. Letters*, 1965, vol. 15, N 1, p. 5—6.
231. *Hübner K., Leonhardt G.* Ionicity and electrical conductivity in transition-metal oxides. — *Phys. Status Solidi (b)*, 1975, vol. 68, N 2, p. K175—K179.
232. *Hughes A. E., Henderson B.* Color centers in simple oxides. — In: *Point defects in solids*. New York; London, 1972, vol. 1, p. 381—490.
233. *Inbush G. F., Schawlow A. L., May A. D., Sugano S.* Fluorescence of  $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$  ions in noncubic sites. — *Phys. Rev.*, 1965, vol. 140, N 3A, p. 831—838.
234. *Inglis A. D., Thorp J. S.* Clustering and electron spin resonance line-widths in  $\text{Fe/MgO}$ . — *J. Materials Sci.*, vol. 16, N 7, p. 1887—1894.
235. *Iverson M. V., Sibley W. A.* Temperature dependence of  $\text{Ni}^{2+}$  luminescence in  $\text{KZnF}_3$ ,  $\text{KMgF}_2$  and  $\text{MgO}$ . — *J. Luminescence*, 1979, vol. 20, N 3, p. 311—324.
236. *Iverson M. V., Windscheif J. C., Sibley W. A.* Optical parameters for the  $\text{MgO}:\text{Ni}^{2+}$  laser system. — *Appl. Phys. Letters*, 1980, vol. 36, N 3, p. 183—184.
237. *Izen E. H., Mazo R. M., Kemp J. C.* Electron paramagnetic resonance and magnetic circular dichroism double resonance of the  $V^-$ -center in  $\text{MgO}$ . — *J. Phys. Chem. Solids*, 1973, vol. 34, N 8, p. 1431—1440.
238. *Jansons J. L., Rachko Z. A.* Nature of impurity-induced UV-luminescence of  $\text{MgO}$  crystals. — *Phys. Status Solidi (a)*, 1979, vol. 53, N 1, p. 121—126.
239. *Jansons J. L., Rachko Z. A., Valbis J. A.* Fine structure of exciton luminescence in  $\text{MgO}$  single crystals. — *Phys. Status Solidi (b)*, 1979, vol. 96, N 1, p. K29—K31.
240. *Jasperse J. R., Kahan A., Plendi J. N.* Temperature dependence of infrared dispersion in ionic crystals  $\text{LiF}$  and  $\text{MgO}$ . — *Phys. Rev.*, 1966, vol. 146, N 2, p. 526—542.
241. *Jones G. D.* Jahn-Teller splitting of optical absorption spectra of divalent iron compounds. — *Phys. Rev.*, 1967, vol. 155, N 2, p. 259—261.
242. *Jorgesen C. K.* Comparative ligand field studies. III. Decrease of the integrals  $F^*$  for manganese (II) complexes as evidence for partly covalent bonding. — *Acta Chem. Scand.*, 1957, vol. 11, N 1, p. 53—72.

243. Kappers L. A., Dravnieks F., Wertz J. E. Electron spin resonance and optical studies of the double hole ( $V^0$ ) centre in MgO. — J. Phys. C, 1974, vol. 7, N 7, p. 1387—1399.
244. Kappers L. A., Dravnieks F., Wertz J. E. Optical absorption on the  $V_{OH}$ -center in MgO. — Solid State Communications, 1972, vol. 10, N 12, p. 1265—1269.
245. Kappers L. A., Kroes R. L., Hensley E. B.  $F^+$  and  $F$  centers in magnesium oxide. — Phys. Rev. B, 1970, vol. 1, N 10, p. 4151—4157.
246. Kappers L. A., Wertz J. E. Thermal decay of the  $V_{OH}$  center in MgO. — Solid State Communications, 1971, vol. 9, N 20, p. 1755—1758.
247. Kappers L. A., Yun S. I., Sibley W. A. Enhancement of 3d-impurity ion spin-forbidden absorption by color centers in  $MgF_2$ . — Phys. Rev. Letters, 1972, vol. 29, N 14, p. 943—946.
248. Kemp J. C., Ziniker W. M., Glass J. A. Microwave-sensitive Faraday rotation in the MgO  $F$ -band. — Phys. Letters, 1966, vol. 22, N 1, p. 37—39.
249. Kemp J. C., Ziniker W. M., Henseley E. B. Evidence for the photoreaction  $F^+ \leftrightarrow F$  in  $CaO:Ca$ . — Phys. Letters, 1967, vol. 25A, N 1, p. 43—44.
250. Kirklin P. W., Auzins P., Wertz J. E. A hydrogen-containing trapped hole center in magnesium oxide. — J. Phys. Chem. Solids, 1965, vol. 26, N 5, p. 1067—1074.
251. Koid P., Blazey K. W. Optical absorption of  $MgO:Mn$ . — J. Phys. C: Solid State Phys., 1976, vol. 9, N 6, p. L167—170.
252. Koshkin V. M., Galchinetsky L. P., Kulik V. M. et al. Unstable equilibrium and radiation damage in solids. — Solid State Communications, 1973, vol. 13, N 1, p. 1—4.
253. Koshkin V. M., Galchinetsky L. P., Kulik V. N., Ulmanis U. A. Radiation stability of  $A_2^{III} B_3^{IV}$  semiconductors. — Rad. Effects, 1976, vol. 29, N 1, p. 1—6.
254. Koshkin V. M., Ulmanis U. A. Radiation defects in the  $In_2Te_3$ -type semiconductors. Preprint Phys. Inst. AS Latv. SSR, LAFI-016. 1979. 34 p.
255. Kroger F. A., Vink H. J., Van den Boomgard J. Absorption and fluorescence of solid solutions  $MgO-NiO$ . — Physica, 1952, vol. 18, N 2, p. 77—82.
256. Larkin J. P., Imbush G. T., Dravnieks F. Optical absorption in  $MgO:Cr^{3+}$ . — Phys. Rev. B, 1973, vol. 7, N 1, p. 495—500.
257. Lee K. H., Sibley W. A. Exchange enhancement of  $Co^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  transitions due to radiation defects. — Phys. Rev. B, 1975, vol. 12, N 8, p. 3392—3399.
258. Lewis T. J., Wright A. J. The electrical conductivity of magnesium oxide at low temperatures. — Brit. J. Appl. Phys., 1968, vol. 1, ser. 2, N 4, p. 441—447.
259. Liehr A. D., Ballenausen C. J. Complete theory of  $Ni(II)$  and  $V(III)$  in cubic crystalline fields. — Ann. Phys., 1959, vol. 2, p. 134—155.
260. Lindhard J., Scharff M. Energy dissipation by ions in the keV region. — Phys. Rev., 1961, vol. 24, N 1, p. 128—130.
261. Low W. Paramagnetic resonance of  $Fe^{3+}$  in cubic fields. — Proc. Phys. Soc. B, 1956, vol. 69, N 29, p. 1169—1176.
262. Low W. Paramagnetic and optical spectra of divalent cobalt in cubic crystalline fields. — Phys. Rev., 1958, vol. 109, N 1, p. 256—265.
263. Low W. Paramagnetic and optical spectra of divalent Ni in cubic crystalline fields. — Phys. Rev., 1958, vol. 109, N 2, p. 247—255.
264. Low W., Weger M. Paramagnetic resonance and optical spectra of divalent iron in cubic fields. II. Experimental results. — Phys. Rev., 1960, vol. 118, N 5, p. 1130—1136.

265. Mann A. J., Stephens S. Magnetic circular dichroism of impurities in solids:  $MgO:Co$ . — Phys. Rev. B, 1974, vol. 9, N 3, p. 863—874.
266. Manson N. B. One phonon vibronic transition  $^3T_{2g}-^3A_{2g}$  of  $Ni^{2+}$  in  $MgO$ . — Phys. Rev. B, 1971, vol. 4, N 8, p. 2645—2655.
267. Manson N. B. Multiphonon vibronic transition  $^1T_{2g}-^3A_{2g}$  of  $Ni^{2+}$  in  $MgO$ . — Phys. Rev. B, 1971, vol. 4, N 9, p. 2656—2667.
268. Manson N. B., Gourley J. T., Vange E. R. et al. The  $^5T_{2g}-^5E_g$  absorption in  $MgO:Fe^{2+}$ . — J. Phys. Chem. Solids, 1976, vol. 37, N 12, p. 1145—1148.
269. Martinelli J. R., Sonder E., Weeks R. A., Zuhr R. A. Measurement of cation diffusion in magnesium oxide by determining the  $Mg^{18}O$  buildup produced by an electric field. — Phys. Rev. B, 1985, vol. 32, N 10, p. 6756—6763.
270. McKinley W. A., Feschbach H. The Coulomb scattering of relativistic electrons by nuclei. — Phys. Rev., 1948, vol. 74, N 12, p. 1759—1763.
271. Merlin R., Martin T. P., Polian A. et al. Two magnon resonant raman scattering in transition metal oxides. — J. Magnetism and Magnetic Materials, 1978, vol. 9, N 1, p. 83—85.
272. Messick L., Walker W. C., Glosser R. Reflectance spectra of  $NiO$ ,  $MnO$ ,  $CoO$ . — Phys. Rev. B, 1972, vol. 6, N 10, p. 3941—3949.
273. Mironova N. A., Skvortsova V. N. Fine structure of the  $NiO:Co$  infrared absorption spectrum. — Phys. Status Solidi (b), 1985, vol. 127, p. K81—K82.
274. Mironova N. A., Skvortsova V. N., Ulmanis U. A. Effect of radiation defects on optical spectra of  $Ni_{1-x}Mg_xO$  single solid solutions. Preprint Phys. Inst. AS Latv. SSR, LAFI-036. 1981. 9 p.
275. Mitoff S. P. Bulk versus surface conductivity of  $MgO$  crystals. — J. Chem. Phys., 1964, vol. 41, N 8, p. 2561—2562.
276. Mitoff S. P. Electronic and ionic conductivity in single crystals of  $MgO$ . — J. Chem. Phys., 1962, vol. 36, N 5, p. 1383—1389.
277. Modine F. A., Sonder E., Weeks R. A. Determination of the  $Fe^{3+}$  and  $Fe^{2+}$  concentration in  $MgO$ . — J. Appl. Phys., 1977, vol. 48, N 8, p. 3514—3518.
278. Mondragon M. A., Munoz E., Boldu J. L. Photochromic effect in  $MgO$  containing Li and Ni impurities. — J. Appl. Phys., 1985, vol. 57, N 2, p. 509—511.
279. Newman R., Chrenko R. M. Optical properties of nickel oxide. — Phys. Rev., 1959, vol. 114, N 6, p. 1507—1514.
280. Norgett M. J., Robinson M. T., Torrens T. M. A proposed method of calculation displacement dose rate. — Nucl. Eng. Design, 1975, vol. 33, N 1, p. 50.
281. Norgett M. J., Stoneham A. M., Patnak A. P. Electronic structure of the  $V$ -centre in  $MgO$ . — J. Phys. C, 1977, vol. 10, N 4, p. 1576—1588.
282. Okada M., Nakagawa M., Atoke K., Shibata T. Color centers in  $MgO:Ni$  induced by neutron irradiation. — J. Phys. Soc. Japan, 1971, vol. 30, N 4, p. 1096—1100.
283. O'Mara W. C., Davies J. J., Wertz J. E. Structure of the fluoride containing trapped hole center in magnesium oxide. — Phys. Rev., 1968, vol. 179, N 3, p. 816—818.
284. Orton J. W., Auzins P., Griffiths I. H. E., Wertz J. E. Electron spin resonance studies of impurity ions in magnesium oxide. — Proc. Phys. Soc., 1961, vol. 78, pt 10, p. 554—568.
285. Owen J., Tornleu J. H. M. Covalent bonding and magnetic properties of transition metal ions. — Rep. Progr. Theor. Phys., 1966, vol. 29, pt 2, p. 675—728.
286. Pantelides S., Mickish D., Kunz A. Electronic structure and properties of magnesium oxide. — Phys. Rev. B, 1974, vol. 10, N 12, p. 5203—5212.

287. *Papplardo R., Wood D. L., Linares R. C.* Optical absorption study of Co-doped oxide systems. — *J. Chem. Phys.*, 1961, vol. 35, N 6, p. 2041—2059.
288. *Parkhomenko V. D., Dubinin S. F., Goshchitskii B. N. et al.* Peculiarities of radiation damage in ferrites with spinel structure. — *Phys. Status Solidi (a)*, 1976, vol. 38, N 1, p. 57—66.
289. *Peckham G.* The phonon dispersion relation for magnesium oxide. — *Proc. Phys. Soc.*, 1967, vol. 90, N 569, p. 654—670.
290. *Perez A., Bert J., Marest G. et al.* Electric conductivity modification in iron implanted MgO. — *Nuclear Instruments Method*, 1983, N 209/210, pt 1, p. 281—287.
291. *Phillips J. C.* Ionicity of the chemical bond in crystals. — *Rev. Modern Phys.*, 1970, vol. 42, N 3, p. 317—356.
292. *Pratt G. W., Coelho R.* Optical absorption of CoO and MnO above and below the Neel temperature. — *Phys. Rev.*, 1959, vol. 116, N 2, p. 281—286.
293. *Rachko Z. A., Valbis J. A.* Luminescence of free and relaxed excitons in MgO. — *Phys. Status Solidi (b)*, 1979, vol. 93, N 1, p. 161—166.
294. *Ralph J. E., Townsend M. G.* Near-infrared fluorescence and absorption spectra of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  in MgO. — *J. Chem. Phys.*, 1968, vol. 48, N 1, p. 149—154.
295. *Ralph J. E., Townsend M. G.* Fluorescence and absorption spectra of  $\text{Ni}^{2+}$  in MgO. — *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1970, vol. 3, N 1, p. 8—18.
296. *Rius G., Herve A.* Electron paramagnetic resonance of  $\text{Cr}^{+}$  in MgO. — *Solid State Communications*, 1972, vol. 11, N 6, p. 795—797.
297. *Rius G., Hervé A.* Evidence for low temperature reorientation of V centers in MgO from electron-electron double resonance and uniaxial-stress studies. — *Solid State Communications*, 1974, vol. 15, N 2, p. 421—424.
298. *Rockar E. M., Forman R. A.* Polarized luminescence from MgO:  $\text{Cr}^{3+}$ . — *Phys. Rev. B*, 1976, vol. 14, N 8, p. 3621—3629.
299. *Rossi C. E., Paul W.* The preparation of NiO thin films and their optical measurements in the visible and ultra-violet. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1969, vol. 30, N 10, p. 2295—2305.
300. *Sangster M. J. L., Peckham G., Saunderson D. H.* Lattice dynamics of magnesium oxide. — *J. Phys. C*, 1970, vol. 3, N 5, p. 1026—1036.
301. *Schirmer O. F.* Trapped hole centers containing lithium in MgO, CaO, SrO. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1971, vol. 32, N 2, p. 499—509.
302. *Schirmer O. F.* Optical absorption of small polarons bound in octahedral symmetry:  $V^{-}$  type centers in alkaline earth oxides. — *Ztschr. Phys. B*, 1976, Bd 24, N 3, S. 234—235.
303. *Schirmer O. F., Koide P., Reik H. G.* Bound small polaron optical absorption in  $V^{-}$  type centres in MgO. — *Phys. Status Solidi (b)*, 1974, vol. 63, N 2, p. 385—391.
304. *Schoenberg A., Suss J. T., Szapiro S., Luz Z.* Oxygen-17 hyperfine interaction of  $V_F$ -center in MgO. — *Phys. Rev. Letters*, 1971, vol. 27, N 24, p. 1641—1643.
305. *Searle T. M., Bowler B.* Optical study of the excited state of the V centre in MgO. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1971, vol. 32, N 3, p. 591—602.
306. *Seitz F.* On the disordering of solids by action of fast massive particles. — *Discussion Faraday Soc.*, 1949, vol. 5, p. 271—307.
307. *Seitz F., Koehler J. S.* Displacement of atoms during radiation. — In: *Solid state physics* / Ed. by F. Seitz, D. Turnbull. New York, 1956, vol. 2, p. 305—442.
308. *Smith S. R. P., Drauniks F., Wertz J. E.* Electron-paramagnetic resonance line shape of  $\text{Ni}^{2+}$  in MgO. — *Phys. Rev.*, 1969, vol. 178, N 2, p. 471—480.

309. *Sonder E., Kelton K. F., Pigg J. C., Weeks R. A.* The effect of electric current on the conductivity of MgO single crystals at temperatures above 1300 K. — *J. Appl. Phys.*, 1978, vol. 49, N 12, p. 5971—5972.
310. *Sonder E., Sibley W. A.* Defect creation by irradiation in polar crystals. — In: *Point defects in solids*. New York: London, 1972, vol. 1, p. 201—290.
311. *Sonder E., Stralton T. G., Weeks R. A.* Kinetics of  $\text{Fe}^{2+}$  oxidation and  $\text{Fe}^{3+}$  reduction in MgO single crystals. — *J. Chem. Phys.*, 1979, vol. 70, N 10, p. 4603—4608.
312. *Soshea R. W., Dekker A. J., Strutz J. P.* X-ray color centers in MgO. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, vol. 5, N 1—2, p. 23—33.
313. *Stoneham A. M., Patnak A. P., Bartram R. H.* The ground state of two hole centres in oxides. — *J. Phys. C*, 1976, vol. 9, N 4, p. L73—L80.
314. *Sturge M. D.* Optical spectrum of divalent vanadium in octahedral coordination. — *Phys. Rev.*, 1963, vol. 130, N 2, p. 639—646.
315. *Sturge M. D.* Jahn-Teller effect in the  ${}^4T_{2g}$  excited state of  $\text{V}^{2+}$  in MgO. — *Phys. Rev. A*, 1965, vol. 140, N 3, p. 880—891.
316. *Takeuchi N., Inabe K., Yamashita J.* Valence conversion kinetics of impurity ions in MgO single crystals by UV irradiation. — *Ztschr. Phys. Chem.*, 1978, vol. 259, p. 321—325.
317. *Tanabe Y., Sugano S.* On the absorption spectra of complex ions I—II. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1954, vol. 9, N 5, p. 753—768.
318. *Tench A. J., Duck M. J.* Radiation damage in oxides. I. Defect formation in MgO. — *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1973, vol. 6, N 7, p. 1134—1148.
319. *Tench A. J., Duck M. J.* Radiation damage in oxides. II. Defect formation in CaO and SrO. — *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1975, vol. 8, p. 257—270.
320. *Thorp J. S., Vasouez R. A., Adcock C., Hutton W.* Electron spin resonance linewidths of  $\text{Fe}^{3+}$  in magnesium oxide. — *J. Materials Sci.*, 1976, vol. 11, N 1, p. 89—96.
321. *Tomlinson H. T., Henderson B.* Some studies of defects in calcium oxide. I. Impurity effects. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1969, vol. 30, N 7, p. 1793—1799.
322. *Tuller H. L.* Mixed conduction in nonstoichiometric oxides. — In: *Non-stoichiometric oxides*. New York, Acad. Press, 1981, p. 271—235.
323. *Unhur W. P., Chen Y., Abraham M. M.*  $V_{Al}$  and  $V^{-}$  centers in MgO. — *Phys. Rev. Letters*, 1973, vol. 30, N 10, p. 446—449.
324. *Unruh W. P., Chen Y., Abraham M. M.* Endor of  $V_F$  and  $V_{OH}$  centers in CaO. — *J. Chem. Phys.*, 1973, vol. 59, N 6, p. 3284—3288.
325. *Unruh W. P., Chen Y., Abraham M. M.*  ${}^{25}\text{Mg}$  superfine structure of  $V$ -type defects in MgO. — *Phys. Rev. B*, 1977, vol. 15, N 9, p. 4149—4156.
326. *Upadhyaya K. S., Singh R. K.* Dispersion of MgO. — *Solid State Communications*, 1972, vol. 11, N 1, p. 109—112.
327. *Vance E. R., Mallard W. C.* Infrared studies of hydrogen in crystalline CaO and MgO. — *Phys. Status Solidi (b)*, 1979, vol. 91, p. K155—160.
328. *Vempati C. S., Jacobs P. W. M.* Direct properties of oxides. II. Manganese, iron, cobalt, nickel oxide. — *Crystal Lattice defects*, 1983, vol. 10, N 1, p. 19—25.
329. *Vempati C. S., Jacobs P. W. M.* Defect properties of oxides. III.  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  in CaO, SrO, BaO. — *Crystal Lattice Defects*, 1983, vol. 10, N 27—31.
330. *Vikhnin V. S., Sochava Y. N., Tolparov Y. N.* Off-center impurity ions and tunneling processes in alkaline earth oxides crystals. — In: *Defects in insulating crystals*. Riga; Berlin etc., Zinātne; Springer Verl., 1981, p. 601—618.

331. *Viliani G., Montagna M., Boyrivent A.* Magnetic and electric dipole transition in  $\text{MgO}:\text{V}^{2+}$ . Shape of the zero-phonon line. — *Phys. Rev. B*, 1981, vol. 23, N 1, p. 18—27.
332. *Wehse W., Lee K. H., Yun S. I., Sibley W. A.*  $\text{Ni}^{2+}$  emission in  $\text{MgO}$ ,  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{KZnF}_3$  and  $\text{MgF}_2$ . — *J. Luminescence*, 1975, vol. 10, N 3, p. 149—162.
333. *Wertz J. E., Auzins P.* Crystal vacancy evidence from ESR. — *Phys. Rev.*, 1957, vol. 106, N 3, p. 484—488.
334. *Wertz J. E., Auzins P.* Trapped hole center containing fluorine in magnesium oxide. — *Phys. Rev. A*, 1965, vol. 139, N 5A, p. 1645—1647.
335. *Wertz J. E., Auzins P. V.* Doubly-associated cation-vacancy centers in magnesium oxide. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1967, vol. 28, N 8, p. 1557—1563.
336. *Wertz J. E., Auzins P., Griffiths J. H. E., Orton J. W.* Spin resonance studies of defects in magnesium oxide. — *Discussions Faraday Soc.*, 1959, vol. 28, p. 136—141.
337. *Wertz J. E., Coffman R. E.* Thermoluminescent formation of  $\text{Cr}^{2+}$  in magnesium oxide. — *J. Appl. Phys.*, 1965, vol. 36, N 9, p. 2959—2961.
338. *Wertz J. E., Orton J. W., Auzins P.* Spin resonance of point defects in magnesium oxide. — *J. Appl. Phys.*, 1962, suppl. 33, N 1, p. 322—328.
339. *Wertz J. E., Saville G. S., Auzins P.* Point defects in magnesium oxide. — *Proc. Brit. Ceramics Soc.*, 1964, N 1, p. 59—70.
340. *Wertz J. E., Saville G., Auzins P., Orton J. W.* Studies of point defects in  $\text{MnO}$ . — *Phys. Rev.*, 1967, vol. 154, N 3, p. 842—850.
341. *Whited R. C., Flaten C. J., Walker W. C.* Exciton thermoreflectance of  $\text{MgO}$  and  $\text{CaO}$ . — *Solid State Communications*, 1975, vol. 13, N 11, p. 1903—1905.
342. *Wong J. Y.* Far-infrared spectra of iron doped  $\text{MgO}$ . — *Phys. Rev.*, 1968, vol. 168, N 2, p. 337—340.
343. *Wong K. Y., Sengupta D., Krause E. R.* Magnetic circular dichroism of the  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$  band of  $\text{MgO}:\text{Ni}^{2+}$ . — *Chem. Phys. Letters*, 1973, vol. 21, N 1, p. 137—139.
344. *Wood R. F., Wilson T. M.* Electronic structure of the F-center in  $\text{CaO}$  and  $\text{MgO}$ . — *Solid State Communications*, 1975, vol. 16, N 5, p. 545—548.
345. *Yun S. I., Kappers L. A., Sibley W. A.* Enhancement of impurity ion absorption due to radiation-produced defects. — *Phys. Rev. B*, 1973, vol. 8, N 2/2, p. 773—779.
346. *Yun S. I., Lee K. H., Sibley W. A., Vehse W. E.* Use of 3d-impurity-ion absorption to study one distribution of radiation damage in crystal. — *Phys. Rev. B*, 1974, vol. 10, N 4, p. 1665—1672.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                                                      |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Предисловие . . . . .                                                                                                                                | 5         |
| <b>Глава 1. Оксиды щелочно-земельных металлов и переходных металлов группы железа . . . . .</b>                                                      | <b>8</b>  |
| 1.1. Методы получения монокристаллов оксидов и их легирование . . . . .                                                                              | 8         |
| 1.1.1. Сущность и варианты химических транспортных реакций . . . . .                                                                                 | 10        |
| 1.1.2. Термодинамический расчет химических транспортных реакций . . . . .                                                                            | 13        |
| 1.1.3. Расчет относительного переноса оксидов щелочно-земельных и переходных металлов . . . . .                                                      | 17        |
| 1.1.4. Методика выращивания монокристаллов оксидов методом химических транспортных реакций в малом зазоре . . . . .                                  | 19        |
| 1.2. Кристаллическая структура оксидов щелочно-земельных и переходных металлов, а также твердых растворов на их основе . . . . .                     | 24        |
| 1.3. Электронная структура и ионность химических связей в оксидах . . . . .                                                                          | 29        |
| 1.4. Электропроводность оксидов щелочно-земельных металлов и диффузия катионных примесей . . . . .                                                   | 36        |
| <b>Глава 2. Спектроскопия ионов переходных металлов группы железа в оксидах с кристаллической структурой типа <math>\text{NaCl}</math> . . . . .</b> | <b>41</b> |
| 2.1. Особенности взаимодействия света с ионами переходных металлов в кристаллах . . . . .                                                            | 41        |
| 2.2. Основы теории кристаллического поля для ионов переходных металлов . . . . .                                                                     | 42        |
| 2.2.1. Расщепление энергетических уровней ионов металлов группы железа в кристаллическом поле . . . . .                                              | 43        |
| 2.2.2. Механизмы снятия запретов для внутриконтинуальных переходов . . . . .                                                                         | 47        |
| 2.3. Оптические спектры и спектры ЭПР ионов переходных металлов группы железа в оксидах щелочно-земельных металлов . . . . .                         | 49        |
| 2.3.1. Локальная симметрия примесных ионов . . . . .                                                                                                 | 50        |
| 2.3.2. Ионы титана . . . . .                                                                                                                         | 54        |
| 2.3.3. Ионы ванадия . . . . .                                                                                                                        | 55        |
| 2.3.4. Ионы хрома . . . . .                                                                                                                          | 59        |
| 2.3.5. Ионы марганца . . . . .                                                                                                                       | 61        |
| 2.3.6. Ионы железа . . . . .                                                                                                                         | 64        |
| 2.3.7. Ионы кобальта . . . . .                                                                                                                       | 68        |
| 2.3.8. Ионы никеля . . . . .                                                                                                                         | 69        |
| 2.3.9. Нецентральные ионы . . . . .                                                                                                                  | 72        |

|                                                                                                                                    |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Глава 3. Оптические свойства монокристаллов сложных оксидов</b>                                                                 | <b>76</b>  |
| 3.1. Зависимость спектров поглощения монокристаллов твердых растворов от концентрации ионов переходных металлов                    | 76         |
| 3.2. Параметры кристаллического поля для монокристаллов твердых растворов                                                          | 81         |
| 3.3. Температурная зависимость спектров оптического поглощения монокристаллов твердых растворов                                    | 89         |
| 3.4. Магнитный дипольный переход в ионе никеля                                                                                     | 93         |
| 3.5. Оптические спектры оксидов переходных металлов группы железа                                                                  | 100        |
| <b>Глава 4. Создание радиационных дефектов в оксидах</b>                                                                           | <b>104</b> |
| 4.1. Основные процессы взаимодействия излучения с веществом                                                                        | 104        |
| 4.1.1. Упругое рассеяние                                                                                                           | 104        |
| 4.1.2. Ионизационные потери                                                                                                        | 107        |
| 4.1.3. Наведенная активность                                                                                                       | 110        |
| 4.2. Точечные радиационные дефекты                                                                                                 | 111        |
| 4.2.1. Механизмы создания точечных дефектов                                                                                        | 111        |
| 4.2.2. Расчеты концентрации точечных дефектов                                                                                      | 114        |
| 4.3. Сложные радиационные дефекты                                                                                                  | 117        |
| <b>Глава 5. Оптические свойства и спектры ЭПР радиационных дефектов в оксидах щелочно-земельных металлов</b>                       | <b>120</b> |
| 5.1. Дырочные центры                                                                                                               | 120        |
| 5.1.1. $V^-$ и $V_{Al}$ -центры                                                                                                    | 125        |
| 5.1.2. $V^0$ -центр                                                                                                                | 129        |
| 5.1.3. $V_F$ -центр                                                                                                                | 130        |
| 5.1.4. $V_{on}$ и $V_{op}$ -центры                                                                                                 | 130        |
| 5.2. Влияние термообработки и примесей водорода на создание дырочных центров в кристаллах $MgO$                                    | 134        |
| 5.3. Термическая стабильность дырочных центров                                                                                     | 138        |
| 5.4. Электронные центры                                                                                                            | 141        |
| 5.4.1. Спектры ЭПР электронных центров                                                                                             | 142        |
| 5.4.2. Оптические свойства электронных центров                                                                                     | 144        |
| 5.5. Механизм создания радиационных дефектов в оксидах щелочно-земельных металлов                                                  | 147        |
| <b>Глава 6. Роль ионов переходных металлов группы железа в создании радиационных дефектов в оксидах щелочно-земельных металлов</b> | <b>151</b> |
| 6.1. Изменение электронного состояния ионов переходных металлов группы железа под действием ионизирующего излучения                | 151        |
| 6.2. Участие примесных ионов переходных металлов группы железа в создании и разрушении радиационных дефектов                       | 157        |
| 6.3. Взаимодействие ионов переходных металлов группы железа с радиационными дефектами                                              | 169        |
| Приложение. Ядерные характеристики изотопов кислорода, щелочно-земельных металлов и переходных металлов группы железа              | 173        |
| Список литературы                                                                                                                  | 186        |

Нина Артемьевна  
МИРОНОВА

Улдис Арнольдович  
УЛМАНИС

# РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ И ИОНЫ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА В ОКСИДАХ

Редактор А. Морозова

Художник М. Авота

Художественный редактор И. Егере

Технический редактор Э. Высоцка

Корректор Н. Лебедева

ИБ № 2619

Сдано в набор 08.02.88. Подписано в печать 05.08.88. ЯТ 09340. Формат 60×90/16. Бумага типогр. № 1. Гарнитура литературная. Печать высокая. 13 физ. печ. л.; 13 усл. печ. л.; 13 усл. кр.-отт.; 11,73 уч.-изд. л. Тираж 1000 экз. Заказ 177-1. Цена 1 р. 10 к. Издательство «Зинатне», 226530 ГСП Рига, ул. Тургенева, 19. Отпечатано в типографии «Циння» Государственного комитета Латвийской ССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 226011 Рига, ул. Блауманя, 38/40.